



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN TÜREVLERİN SENTEZİ VE Cu(II) İYONLARININ ELEKTROKİMYASAL TAYİNİNDE KULLANILMASI

Hilal İNCEBAY

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalını

Ekim-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Hilal İNCEBAY

23.10.2015

ÖZET

DOKTORA TEZİ

GRAFEN TÜREVLERİN SENTEZİ VE Cu(II) İYONLARININ ELEKTROKİMYASAL TAYİNİNDE KULLANILMASI

Hilal İNCEBAY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

2015, 129 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL
Prof. Dr. Orhan ATAKOL
Doç. Dr. Haluk BİNGÖL
Doç.Dr. Yasemin ÖZTEKİN
Doç. Dr. İmren HATAY PATIR

Bu tez çalışmasında Hummers metodu ile karbon nanoyapılardan grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezlenmiş, sentezlenen nanoyapılar Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, X-ışınları kırınım spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ve Termogravimetri/difeansiyel termal analiz ile karakterize edilmiştir. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksitin (rGO) suda hazırlanan çözeltilerinin camsı karbon elektrot yüzeyine fiziksel immobilizasyonu ile sırasıyla grafen oksit modifiye camsı karbon (GO/GC) elektrot ve indirgenmiş grafen oksit modifiye camsı karbon (rGO/GC) elektrot olmak üzere iki farklı yüzey elde edilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrot yüzeyleri; redoks problar varlığında dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile elektrokimyasal olarak ve taramalı elektron mikroskobu ile mikroskobik olarak karakterize edilmiş, elde edilen karakterizasyon sonuçları yalın GC elektrot yüzeyine ait verilerle karşılaştırılmıştır. Hazırlanan bu yüzeylerin farklı tuz yapılarındaki ($CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$) Cu(II) iyonlarına gösterdiği hassasiyet diferansiyel puls voltametri, kare dalga voltametri ve açık devre potansiyeli teknikleriyle, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve elektrokimyasal olarak Cu(II) iyonunun tayinine anyon köklerinin etkileri tartışılmıştır. Modifiye yüzeylerin kararlılık ve tekrarlanabilirlik çalışmalarının yanısıra Zn(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) ve Mn(II) gibi farklı ağır metallerin Cu(II) iyonunun elektrokimyasal tayinindeki girişim etkileri de araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Cu(II) tayini, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, kimyasal indirgeme, metal sensör.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

SYNTHESIS OF GRAPHENE DERIVATIVES AND USING IN ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF Cu(II) IONS

Hilal İNCEBAY

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR

Advisor: Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

2015, 129 Pages

Jury
Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL
Prof. Dr. Orhan ATAKOL
Assoc. Prof. Dr. Haluk BİNGÖL
Assoc. Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN
Assoc. Prof. Dr. İmren HATAY PATIR

In this thesis, graphene oxideand reduction graphene oxide nanoparticles synthesized by Hummers method and characterizated by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis. Then solution of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) solutions by physical immobilization on the glassy carbon electrode surface were modified were obtained two different surfaces (GO/GC and rGO/GC). The modified electrodes prepared by this way and bare GC characterizated by cyclic voltammetry, electrochemical impedans spectroscopy, scanning electron microscopy. Then application of graphene oxide-modified glassy carbon electrode,(GO/GC) for the electrochemical determination of copper(II) using different copper salts such as $CuSO_4.5H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ and $CuCI_2$ performed by differential pulse voltametry, square wave voltametry, open circuit potential. The GO/GC electrode was found to be suitable for selective determination of Cu(II) in the solutions containing the mixture of heavy metal ions (Zn(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) ve Mn(II))and showed high stability and reproducibility. GO/GC surface in optimum conditions treating with $CuSO_4.5H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ and $CuCI_2$ salts solution and then SEM images was measured 10 μm in size and radius of this ions in Cu(II)/GO/GC surfaces. Thus, in the GO/GC surface determination of copper made for the first time by comparing the different salts. When evaluated from the inorganic aspect, the results were found to be in harmony.

Keywords: Cu(II) determination, graphene oxide, reduced graphene oxide, chemical reduction, the metal sensor.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Doktora tezimi yöneten ve çalışmalarım süresince maddi manevi desteğini ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL'e sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktoraya başladıktan sonra kendisi ile tanıştığım ve o günden sonra akademik hayatıma başka bir yön kazandıran, hayatımda önemli bir yeri olan, tez çalışmam boyunca büyük katkılarıyla değerli desteğini esirgemeyen hocam Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her altı ayda bir yapılan toplantılar ile çalışmamın ilerlemesini sağlayan Tez İzleme Komitesi'nin değerli üyelerinden Sayın Doç. Dr. Haluk BİNGÖL'e teşekkürlerimi sunarım.

Yardımlarını esirgemeyen Nevşehir HBV Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Dilek NARTOP'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Konya'da ailem gibi hissettiğim her biri birbirinden değerli grup arkadaşlarıma gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli desteğini esirgemeyen ve bu tezin manevi mimarı olan değerli arkadaşım Melek GÜNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli desteğiyle yanımda olan değerli arkadaşım Hüseyin GÖNEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını 13201024 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen S. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen biricik anneme, babama ve dünyalar tatlısı kardeşlerim Ünal ve Ayşegül'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hilal İNCEBAY
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ……iii

ÖZET……iv

ABSTRACT……v

ÖNSÖZ……vi

İÇİNDEKİLER……vii

SİMGELER VE KISALTMALAR……ix

1 GİRİŞ……1

1.1 Nanoteknoloji……1
1.1.1 Dünyada Nanoteknoloji……2
1.1.2 Türkiye'de Nanoteknoloji……3
1.1.3 Nanobilim ve Nanoteknoloji Açısından Karbon……6
1.2 Karbon Nanoyapılar……8
1.2.1 Karbon Nanotüpler……9
1.2.2 Karbon Nanotoplar (Fullerenler)……11
1.2.3 Karbon Nanohalkalar……11
1.2.4 Karbon Nanoçubuklar……12
1.2.5 Karbon Nanolifler……13
1.2.6 Grafen……14
1.2.7 Nanoteknolojinin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri……26
1.3 Voltametri……28
1.4 Sensörler ve Metal Sensörler……29

2 KAYNAK ARAŞTIRMASI……35

2.1 Grafen Oksitin İndirgenmesi ile Grafen Sentezi……35
2.2 Grafenin Kullanım Alanları……35
2.3 Metal Sensör……39

3 MATERYAL VE YÖNTEM……48

3.1 Kullanılan Kimyasallar……48
3.2 Kullanılan Cihaz ve Malzemeler……48
3.3 Grafen Oksit Sentezi……49
3.4 İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi……51
3.5 Grafit tozu, GO ve rGO Karakterizasyonu……51
3.6 Çözelti Hazırlama……52
3.7 Çalışmada Kullanılan Elektrot Yüzeyinin Temizlenmesi……54
3.8 Modifiye Elektrot Yüzeylerinin Hazırlanması……54
3.9 Yalın ve Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu……56

3.10 Uygulama Çalışmaları 56

4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 60

4.1 Hummers Metodu ile Sentezlenen GO ve rGO Karakterizasyonu 60
4.1.1 FTIR Analizleri 61
4.1.2 XRD Analizleri 61
4.1.3 TGA Analizleri 62
4.1.4 SEM Analizleri 64
4.2 Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu 65
4.2.1 Elektrot Yüzeylerinin SEM Tekniği ile Karakterizasyonu 67
4.2.2 Elektrot Yüzeylerinin Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Elektrokimyasal Karakterizasyonu 68
4.2.3 Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal İmpedans Spektrokopisi Tekniği ile Karakterizasyonu 68
4.2.4 Elektrot Yüzeylerinin Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu 80
4.3 Metal Sensör Uygulama Çalışmaları 80
4.3.1 Farklı Cu(II) Tuzlarının Etkilerinin İncelenmesi 82
4.4 Elektrot Yüzeyinin Cu(II) Varlığında SEM Tekniği ile Karakterizasyonu 91
4.5 Cu(II) iyonunun Elektrokimyasal Tayini Üzerinde Anyon Köklerinin Etkileri . 97

5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER 100

5.1 Sonuçlar 100
5.2 Öneriler 103

KAYNAKLAR 104

ÖZGEÇMİŞ 119

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

D	: Tanecik boyutu
λ	: X-ışını dalga boyu
θ	: Bragg kırınım açısı
B	: Kırınım desenindeki maksimum yüksekliğin yarı genişliği
n	: Transfer edilen elektron sayısı
F	: Faraday sabiti
A	: Elektrot alanı
C	: Redoks çiftlerinin konsantrasyonu
D	: Difüzyon katsayısı
R	: Gaz sabiti
T	: Sıcaklık
ν	: Tarama hızı
Q	: Kaplanmanın yüzde olarak oranı
Rp	: Camsı karbon elektrot yüzeyine ait direnç

Kısaltmalar

GO	: Grafen oksit
rGO	: Kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit
SiC	: Silisyum karbid
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
ERGO	: Elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit
SHE	: Standart hidrojen elektrot
GC	: Camsı karbon
BR	: Britton–Robinson
CH_3CN	: Asetonitril
CV	: Dönüşümlü voltametri
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
$Fe(CN)_6^{3-}$	: Ferrisiyanür

$Fe(CN)_6^{4-}$: Ferrosiyanür

Pt tel : Platin tel

TBATFB : Tetrabütilamonyum tetrafloroborat

GO/GC : Camsı karbon yüzeyin grafen oksitle modifiye edilmesi sonucu elde edilen yüzey

rGO/GC : Camsı karbon yüzeyin kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksitle modifiye edilmesi sonucu elde edilen yüzey

FTIR : Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi

XRD : X-ışınları kırınım spektroskopisi

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

TG/DTA : Termogravimetri/difeansiyel termal analiz

DPV : Diferansiyel puls voltametrisi

SWV : Kare dalga voltametrisi

OCP : Açık devre potansiyeli

AFM : Atomik Kuvvet Mikroskobu

TEM : Geçirimli elektron mikroskopisi

XPS : X-ışını fotoelektron spektroskopisi

1 GİRİŞ

İnsanlık, çevresi ile bilinçli ilişkiler kurduğu ilk günden itibaren, evreni oluşturan maddenin en küçük yapıtaşları ile uzayın sonsuz derinliklerine gömülen gizemleri anlamaya çalışmıştır. Bu nedenle mikroskobik boyutlarda üretim yapılabilmesi atomik boyutlardan başlayarak istenilen özelliklere sahip malzemenin moleküler seviyede elde edilmesi ile mümkün olmaktadır. Bu bağlamda nanoteknoloji 21. yüzyılda ülkelerin performanslarını etkileyecek stratejik bir üretim sistemi olmaya adaydır. Son yıllarda ülkelerin refah seviyesini arttırmak, ekonomisini ve ulusal güvenliğini güçlendirmek amacıyla nanobilim ve nanoteknoloji çok çeşitli uygulama alanları ile hızla hayatımızda yer almıştır. Bunun en temel nedeni; nanoölçekteki yapıların farklılıklarının sadece ebatlarının küçüklüğü ile ilgili olmayıp, bu küçük boyutlara bağlı olarak farklı fiziksel özellikleri ile de ilişkili olmasıdır. Böylece nanobilim ve nanoteknoloji, gelecek 10-15 yıl içinde yaratacağı büyük ve sürpriz ürünler ve yeni pazarlar ile insan yaşamını ve ekonomik faaliyetleri kökten değiştirme gücüne sahip olmaya adaydır. Zamanında sanayi ve mikroelektronik-enformatik devrimlerini yakalayamamış olan ülkemiz için, nanoteknoloji son bir fırsattır. Türkiye bu fırsatı değerlendirebilmesi için nanobiyoteknoloji, nanomalzeme, nanokarakterizasyon, nanofabrikasyon gibi bazı alanlara olan önemi artırmalıdır. Gelişmiş ülkeler bu fırsatları hızla ekonomik faydaya dönüştürmeyi başarmışken ülkemiz bu gelişmeler karşısında bir adım geride kalmış ve henüz kararlı bir tutum içine girmemiştir. Diğer taraftan TÜBİTAK tarafından hazırlanan Vizyon 2023 çalışmasında belirlenmiş somut hedeflerin gerçekleştirilebilmesine bağlı olarak, Türkiye 20 yıl gibi bir sürede sürdürülebilir kalkınmasını çevreyi koruyarak, yerel kaynak ve bilgilerle pekiştirerek, üretimini temiz yapan teknolojilerle; her türlü evsel ve sanayi atıklarını çevre koruma ilkeleri kapsamında yönetebilen, biyolojik çeşitliliğini koruyan ve toplumsal yarara dönüştürebilen, tarihi ve kültürel mirasını koruyarak gelecek nesillere aktarabilen bir ülke haline gelme şansına sahip olacaktır. Bu nedenle Vizyon 2023 Mekatronik alanına dair hedefler bünyesinde Mikro/Nano Elektromekanik Sistemler ve Sensörler, Robotik ve Otomasyon Teknolojileri ve bazı jenerik alanlarda yapılacak çalışmalar önem arzetmektedir. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından hazırlanan ve ülkemizde yeni nanoteknoloji alanlarını da içeren Vizyon 2023 çalışmasında belirlenmiş somut hedeflere ulaşabilmek amacıyla nanoteknoloji araştırmalarının yapıldığı kurum ve kuruluşlar açılmış ve mevcut

üniversitelere devlet tarafından destekler sağlanmıştır. Ayrıca Horizon 2020 ile grafene özgü özelliklerin araştırılması, grafen kullanılmış malzemelerin üretimi, bileşen ve sistem entegrasyonu gibi konular geniş bir yelpazade incelenmektedir. Böylece ülkemizde grafen ve benzeri iki boyutlu malzemeler konusunda var olan bilgi birikiminin, çok ortaklı, disiplinler arası bir yapı şeklinde değerlendirilmesi ve geliştirilmesi hedeflenmekte ve dünya devleriyle aynı düzeye gelmek amaçlanmaktadır.

Vizyon 2023 ve Horizon 2020 hedeflerine ayak uydurabilmek amacıyla bu tez çalışmasında karbon nanoyapılardan grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezleri yapılarak karakterize edilmiş, camsı karbon elektrot yüzeyine grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit modifiye edilmesiyle yüzeyler hazırlanarak karakterizasyonları yapılmış, yüzeylerin metal sensor olarak uygulanabilirlilikleri incelenmiştir ve farklı tuz yapılarındaki ($CuCI_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$) Cu(II) iyonunun elektrokimyasal olarak tayininde anyon köklerinin etkileri tartışılarak literatüre kazandırılmıştır.

1.1 Nanoteknoloji

Tüm ülkelerin geleceklerine yönelik bir takım beklenti, öngörü ve sosyoekonomik proje ve hedefleri vardır. Öngörülen hedeflere ulaşılabilmesinde kullanılan en etkin araç ulusun bilim, teknoloji ve inovasyondaki yetkinliğidir (Göker ve arkadaşları 2009). Hızla değişen ve gelişen teknolojilerle birlikte ülkeler, ekonomi yönetimi biçimlerini değiştirmekte ve kurumlarda yeniden yapılandırmaya gitmektedir.

Bilim ve teknolojilerde öncelikle var olanı anlamak ve incelemek, daha sonra ihtiyaca göre yeni düzenlemeler ve keşifler yapmak temel bir içgüdüdür. Bu anlamda doğal olarak var olan birçok sistem, eser ve olgu incelenmiş ve mükemmel verilere ulaşılmış, hatta sadece doğadaki ve canlılardaki incelemeler, birçok teknolojik gelişmenin yol göstericisi olmuştur. Zamanla daha hassas yapılan ölçümler ve uygulamalar sonucunda malzemelerin çok farklı ve değişik sırları ortaya çıkmıştır. Böylece üretilen malzemeleri mikro altı boyutlarda incelemek merakı nanobilim ve nanoteknoloji kapısını sonuna kadar aralamıştır (Özdoğan ve ark 2006, Emerich ve ark 2007, Kędziora ve ark 2013).

Günümüzde birçok sektörde devrim niteliğinde bir potansiyele sahip, son derece hızlı bir şekilde gelişen, moleküler boyutta sistemler üreterek daha büyük sistemleri kontrol etme (Bottom-Up Yaklaşım) ya da moleküler boyutta çalışan çok yüksek oranda küçültülmüş sistemler yaratma yaklaşımı (Top-Down Yaklaşım) olan nanoteknoloji;

genel olarak çeşitli araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde işlenmesi, düzenlenmesi ve imal edilmesi olarak tanımlanmaktadır (Balcı, 2006).

Sade ve basit bir mantığa dayanan nanoteknoloji, doğanın işleyişini örnek alarak geliştirdiği teknikler yardımıyla atom ve moleküllerden yararlanmakta ve yeni ürünler meydana getirmektedir. 20. yüzyılın sonlarına kadar mikro tabanlı araştırmalar yapılırken yüz yılımızda nano boyutun malzemeye sağladığı üstün özellikler nedeniyle bilim insanları tarafından malzemenin nano boyuttaki özellikleri ve alternatif kullanım alanları araştırılmaya başlanmıştır. Bu araştırmalar sonucunda kendi kendini temizleyen boyalardan, kirlenmeyen kumaşlara; kanserli hücrelerin vücuda zarar vermeden ortadan kaldırılmasından, günlerce etkisini kaybetmeyen kremlere; tek bir şarbon mikrobunu dahi algılayabilen sensörlerden, anti-bakteriyel özelliğinden dolayı kokmayan çoraplara ve antibakteriyel buzdolaplarına kadar hayatımızın her alanında boy gösteren nanoteknoloji; günümüzde yeni bir teknolojik devrim niteliğinde olmuş, stratejik öneminden dolayı da araştırma ve uygulama alanlarında ülkeler arası bilimsel gelişimin bir göstergesi haline gelmiştir (Roco 1999).

1.1.1 Dünyada Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, yaşamın her alanına adım adım yayılırken sahip olduğu potansiyelin büyüklüğü sebebiyle sadece işletme, firma bazında kalmamakta, dünya ülkeleri açısından önemli bir rekabet, refah ve kalkınmışlık aracı haline gelmekte ve bu alana yönelik yatırımlar, kamu kaynakları artmakta ve gelişmekte olan/gelişen bu pazardan pay alabilmek adına ülkeler birbirleriyle yarışmaktadır. Çünkü bu büyük teknolojik devrim, çok hızlı bir şekilde endüstri ile birleşmekte ve bu teknolojiyi kaçırmanın maliyeti her geçen yıl artmaktadır. Yakın gelecekte, bir ülkenin rekabet, gelişmişlik, kalkınmışlık gücünün sahip olduğu nanoteknoloji seviyesiyle ölçülür hale geleceği düşüncesi ise gün geçtikçe kuvvetlenmektedir (Çıracı 2007). Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda dünya genelinde, 15 yıl gibi kısa bir süre içerisinde nanoteknoloji tabanlı ürünlerin piyasa değerinin 3 trilyon dolara ulaşması beklenmektedir. 2015 yılı itibariyle günlük yaşamın her alanına gireceği düşünülen nanoteknolojinin dünya genelindeki toplam cirosunun 2,6 milyon dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir (Göker 2009).

ABD nanoteknolojik çalışmaları ilk olarak, askeri alanda ve ülke güvenliği konularında gerçekleştirmiştir. Ülkede direkt başkana bağlı tek öncelikli alan olan

nanoteknolojiye büyük yatırım yapılmaktadır. Ayrıca nanoteknoloji alanında dünyada en fazla patent başvurusunda bulunan ülkedir. 2000 yılında, nanoteknoloji Ar-Ge çalışmalarına hükümet tarafından sağlanan destek, 420 milyon dolar civarında iken 2001 yılında bu alana ayrılan pay yaklaşık 520 milyon dolara ulaşmış ve 2003 yılı içinse yaklaşık 700 milyon dolarlık destek sağlanmıştır. 2011 yılından sonra Ulusal Nanoteknoloji Girişimi'ne ayrılan fon artırılmıştır (Ilgaz 2006 ve TÜSİAD 2011).

Japonya doğal kaynaklar bakımından fakir bir ülkedir. Bu sebeple ülkede, kalkınma ve zenginliğin elde edilmesi aşamasında en önemli araç, bilimsel ve teknolojik gelişmelerdir. Japon ekonomisinin temelleri elektronik sektörüne dayanmaktadır. Bu sektöre yönelik nanoteknolojik araştırmalara ayrılan kaynak 2011 yılı itibariyle 500 milyon doları aşmıştır. Japonya ulusal strateji kapsamında teşvik edilecek öncelikli dört alandan biri olarak belirlenen nanoteknolojiye en fazla yatırım yapan ve ABD'den sonra bu alanda en yoğun Ar-Ge çalışmalarında bulunan ülkedir. Nanoteknolojik araştırmaların kamu tarafından finanse edilmesinde dünyada lider konumdadır. Ülkede bulunan Atom Teknolojisi Ortak Araştırma Merkezi ve Fizik ve Kimya Araştırma Enstitüsü en önemli iki nanoteknoloji araştırma merkezleridir (TÜSİAD 2011). Nanoteknolojik çalışmalarla ilgili Ar-Ge faaliyetlerinde bulunan uluslararası nitelikteki bazı firmalar: Hewlett-Packard, Hitachi, Fuji, Mitsubishi, Sony, Japan vb.'dir.

Çin 2005 yılı için nanoteknoloji ürün ve sistemlerin pazar payını 5.4 milyar dolar, 2010 yılı için 31.4 milyar dolar ve 2015 yılı için ise 144.9 milyar dolar olarak hedeflemiştir. 2006 yılında, Çin Halk Cumhuriyeti Başkanı Hu Jintao: "*2020 yılı sonunda Çin, dünyanın en inovatif ülkeleri arasına yerleşecek ve dünyada oldukça fazla etki bırakacak teknolojik ve bilimsel hamleleri gerçekleştirmiş olacaktır.*" açıklaması Çin'in bilim ve teknoloji hedefini özetlemektedir (Üreyen 2006).

İsrail nanoteknolojiye büyük yatırımlar yaparak son yıllarda, teknoloji çalışmalarına büyük fon sağlamakta ve bu sayede hızla yükselme eğilimi göstermektedir. Bilim Bakanlığı tarafından desteklenen nanoteknoloji çalışmaları, bakanlığın küçük olması ve Ar-Ge çalışmalarının finansmanında yetersiz kalması sebebiyle daha çok üniversitelerin girişimleri ile yurtdışından karşılanmaktadır. İsrail Tel Aviv Üniversitesi'nde, ulusal nanoteknoloji merkezi kurulmuştur. Nanoteknolojik çalışmaların yürütüldüğü üniversitelerin çevresine kurulan çok sayıda nanoteknoloji şirketi, çalışmalardan elde edilen sonuçları uluslararası pazarlara taşımaktadır. İsrail,

malzeme bilimi ve nanoteknoloji araştırmalarına yönelik önümüzdeki 5yıl için 240 milyon dolarlık bir yatırım hedeflemektedir. (TÜSİAD 2011).

Güney Kore 1980 öncesi dönemde teknolojik anlamda çok fazla ön planda olmayan, ülke sıralamalarında pek çok açıdan Türkiye'nin gerisinde kalan ancak bu şartlarda dahi Ar-Ge çalışmalarına büyük yatırımlar yapan bir ülke olmuştur. 1980'li yıllarda uygulanan bilim ve teknoloji politikaları bakımından Türkiye ile büyük benzerlik gösteren ülkenin bugün dünya devleri arasında yer almasının temel sebebi, bilim-teknoloji politikası hedeflerine yönelik çalışmalarda hızlı bir şekilde uygulamaya geçilmesi ve Ar-Ge çalışmalarına kaynak ayrılmış olmasıdır. Nanoteknoloji alanında kendini dünyanın en ileri 10 ülkesinden biri olmaya adamış, bu alanda patent sıralamalarında 5. sırada yer alan ve nanoteknolojik altyapının kuvvetlendirilmesi gereğine inanılan ülkede araştırmalar, Bilim ve Teknoloji Bakanlığı'nın öncülüğünde, özel endüstri ve ulusal hükümetin birkaç organının finanse ettiği, *"2001-2010 Ulusal Nanoteknoloji Programı"* tarafından desteklenmektedir. Güney Kore'nin 2015 yılı hedefi, nanoteknolojiyle uğraşan bilim insanı sayısını 20.000'e ulaştırmak ve toplam ticari etkiyi de 265 milyar dolara yükseltmektir (TÜSİAD 2011).

Avrupa Birliği Ülkelerinde 2003 yılında nanoteknoloji ağı kurulmuş ve bu ağ kapsamında nanoteknolojiye yönelik çeşitli raporlar yayınlanmıştır. 12 Mayıs 2004'te, Avrupa Komisyonu, *"Nanoteknoloji için Avrupa Stratejisine Doğru"* tebliği ile nanoteknoloji alanındaki temel çerçeveyi çizmiş; bu ilk adımla çevre, sağlık, güvenlik ve sosyal kaygılarını da dikkate alan bir Ar-Ge planı ortaya konulurken rekabet edebilirlik açısından nanoteknoloji ön plana çıkartılmıştır (Aydoğdu, 2011). Avrupa Komisyonu'nca belirlenmiş öncelikli alanlarda çok disiplinli ve çok uluslu projeler desteklenmiş, sanayinin ihtiyaç duyduğu bilimsel ve teknolojik temelleri güçlendirerek uluslararası ekonomide rekabet gücünü artırma amacı taşıyan, nanoteknolojinin de öncelikli alan olarak kabul edildiği Çerçeve Programları gerçekleştirilmiştir. Avrupa Birliği bünyesinde, 1994-1998 yıllarını kapsayan 4. Çerçeve Programı ile nanoteknoloji alanında araştırmalar yapan 80 firma desteklenmiştir. 2001 yılında 5. Çerçeve Programı kapsamında nanoteknolojiye 45 milyon Euro kaynak ayrılırken, 2002-2006 yıllarını kapsayan 6. Çerçeve Programı ile nanoteknoloji öncelikli alan olarak ilan edilmiş ve pek çok alanda yenilikçi ürünler geliştirme gücü ve gelecek vaat eden yapısının değerlendirilmesi sebebiyle destek 150 milyon Euro'ya yükseltilmiştir (TÜBİTAK, 2006). 2007-2013 yıllarını kapsayan süreçte 7. Çerçeve Programı yürütülmüştür.

Avrupa Birliği'nin yeni dönem Araştırma ve Yenilik Çerçeve Programı olan Horizon 2020 ise 2014-2020 yılları arasında Avrupa Komisyonu tarafından yürütülecektir. Avrupa Birliği ülkelerinin birçoğunda nanoteknoloji ile ilgili Ar-Ge çalışmalarının desteklendiği ulusal programlar da yer almaktadır.

1.1.2 Türkiye'de Nanoteknoloji

Nanoteknolojinin önümüzdeki yıllara çok güçlü bir şekilde damgasını vurmaya hazırlandığı dünya genelinde yapılan çalışmalar, hedeflerin gerçekleştirilebilmesi için ayrılan yüksek bütçeli yatırımlar ve oluşturulmaya çalışılan ulusal ve uluslararası politikalar yardımıyla gün yüzüne çıkmış durumdadır. Büyük yatırımlar çerçevesinde giderek yeni bir sanayi devrimine dönüşmeye başlayan nanoteknolojiye yönelik Türkiye'de konunun ciddiyetine çok da geç olmayan bir süreçte varılmış, konuyla ilgili stratejik çalışmalar, finansal yatırımlar, işbirlikleri, destek ve teşvik çalışmaları gerçekleştirilmeye başlanmıştır.

Nanoteknoloji çalışmaları; Avrupa Birliği'nin 6. Çerçeve Programı sayesinde yeniden yapılanarak farklı bir boyut kazanmış, geleceğin teknolojisi olarak görülen nanoteknoloji dalında çağın gerisinde kalmak istemeyen Türkiye, çeşitli ulusal programlar, uluslararası işbirlikleri ve yatırımlar ile dünya çapında rekabet edebilecek alt yapıyı oluşturmak için çalışmalar yapmaya başlamıştır. Bu amaçla kamu ve özel sektörlere pek çok ciddi yatırım yapılmakta, bu teknolojinin geliştirilmesi devlet tarafından desteklenmektedir. Türkiye'de nanoteknoloji medikal ve tekstil alanlarında ivme kazanmış bu sektörlerle ilgili araştırmalara öncelik verilmiş olmasına rağmen kamunun gerçekleştirdiği ve de halen gerçekleştirmekte olduğu "nanobilim" ve "nanoteknoloji" konularına destekler sağlanması ile pilot çalışmaların artırılması, uygulama merkezlerinin oluşturulması ve yatırımcı bulunması gibi çalışmalar da ülkemizin nanoteknoloji kulvarında emin adımlarla ilerlemesinde yadsınamayacak katkılar sağlamıştır (Süfer ve Sarıkaya 2011, Özdemir 2014).

Nanoteknolojiye dair sağlam adımlar atılmasının öneminin kavrandığı ülkemizde konuyla alakalı girişimler hükümet desteğiyle gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla nanoteknoloji, TÜBİTAK'nun Vizyon 2023 Strateji belgesinde, söz konusu vizyona ulaşılabilmesinde gerekli ve öncelikli konular arasında gösterilmiş; Bilkent, Sabancı, Orta Doğu Teknik, İstanbul Teknik, Hacettepe, Koç vb. pek çok üniversitede konuyla ilgili araştırma merkezleri kurulmuş, lisansüstü düzeyde eğitim ve yabancı ülkeler ile

işbirliği çalışmaları başlatılmıştır. Ayrıca özel sektörde işbirlikleri doğrultusunda nanoteknoloji tabanlı çalışmalar yürütülmektedir. Tüm bu çalışmaların detayları incelenirse:

✓ Vizyon 2023 Strateji Belgesi; Dünyada bilimsel ve teknolojik gelişmelerin son derece hızlandığı, bu gelişmeleri takip etmenin zorunlu hale geldiği bir ortamda TÜBİTAK tarafından hazırlanan bu belgede temel amaç; bilim ve teknolojiye hakim, teknolojiyi bilinçli kullanan ve yeni teknolojiler üretebilen, bunları toplumsal ve ekonomik faydaya dönüştürebilme yeteneğine sahip refah bir toplum yaratmaktır. Bu hedefin temel öğelerini eğitim, sağlık, ulaştırma, tarım, gıda, inşaat, altyapı, enerji, bilgi, iletişim, savunma, havacılık, çevre, tekstil vb. konular oluştururken; bu öğeleri destekleyici sosyoekonomik hedefler belirlenmiştir (TÜBİTAK 2004).

✓ Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) Sanayi ürünlerimizin katma değerinin yükselip dış pazarda rekabet gücü kazanması için kamu, özel sektör ve üniversitelerle birlikte nanoteknolojiyi geliştirmeyi ve bu yeni teknolojileri uygulamayı hedefleyen, Türkiye'nin nanoteknoloji yarışında geri kalmaması için Devlet Planlama Teşkilatı ve Bilkent Üniversitesi tarafından ortaklaşa kurulan bu merkez 2007 yılının başında Bakanlar Kurulu kararıyla kurumsal bir kimliğe kavuşturularak ulusal düzeyde hizmet vermeye başlamıştır. Yaklaşık 9000 m^2 alanı ve 62 adet laboratuarı ile nanobiyoteknoloji, nanomalzeme ve kimya, enerji ve hidrojen ekonomisi, nanotriboloji, yüzey kaplama, katalizör tasarımı gibi güncel konularda çalışmalar yürütülmektedir (Celep 2007).

✓ Ülkemizde çeşitli üniversite ve kuruluşlarda, özel sektör ve devlet tarafından desteklenen çalışmalar başlatılmıştır. Koç Üniversitesi'nde bulunan Mikro-Nano Teknolojileri Araştırma Merkezinde katı lazer materyaller, ince organik maddeler ve mikromekanik araç üretimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Benzer şekilde Sabancı Üniversitesi'nde kimya, malzeme bilimi ve mühendisliği, elektronik, mekatronik ve biyo mühendisliklerinin multidisipliner çalışmalarıyla nano boyutta karbon maddeler, jeller ve sensör teknolojisinde, seramik ve optik maddeler ile lineer olmayan optik polimerler üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Labarotuvarı ve Ar-Ge Merkezi, Hacettepe Üniversitesi Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkez Laboratuvarları, Gebze Teknoloji Enstitüsü, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi

nanoteknoloji alanında çalışmalar yapılan önemli akademik merkezlerdir. Bazı özel şirketler de Ar-Ge faaliyetleri aracılığı ile kendi çalışmalarını yürütmüş ve bunlardan bazıları nanoteknolojiyi ticarete dönüştürmeyi başarmıştır (Celep 2007). Nanoteknolojiyi ticarete dönüştüren Normtest, Yeşim Tekstil, Arçelik, Yaşar Holding, Zorlu Enerji, Zorlu Tekstil, Kordsa, Mesel Grup, Öztek Tekstil, Nanomanyetik ve Nanosis, Vaksis, Nanovak gibi Türk şirketleri mevcuttur.

Sonuç olarak ülkemizde nanoteknoloji malzeme üretiminden başlayarak elektronik, manyetik, optik, mekanik ve biyomedikal amaçlı işlemleri de içine alan geniş bir uygulama alanına sahip olmakla birlikte, yakın gelecekte savunma, havacılık ve uzay sanayi, otomotiv ve beyaz eşya ve sensörler gibi alanlarda da kendisini gösterecektir.

1.1.3 Nanobilim ve Nanoteknoloji Açısından Karbon

Bütün canlıların karbon esaslı bir hayat sürdüğü gerçeği ve organik maddelerde karbonun vazgeçilmez olduğu göz önüne alındığında nanoteknoloji açısından karbon atomu çok önemli bir yere sahip olmakta ve nanoteknolojinin ilerlemesine çok önemli katkılar sağlamaktadır. Nanoteknolojide önemli iki unsur vardır. Bunlardan biri uygun malzeme ve diğeri ise onu işleyebilecek teknik düzenektir. Karbon bu bakımdan da rakipsizdir. Nanobilimde atılan ilk adım, 1985 yılında C_{60} molekülünün deneysel olarak ilk defa elde edilmesidir (Dai 2001). C_{60} molekülü, 60 tane karbon atomunun futbol topu şeklinde bir kafes yapısı halini alarak oluşturduğu moleküldür.

Karbon atomu 6 elektronu ile periyodik tabloda IV. grup elementlerinin ilk elemanıdır. Karbon atomlarından oluşan malzemeler karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Karbon atomunun böyle bir özellliğe sahip olmasının sebebi, elektronlarından ilk ikisinin bağlanmaya hiç etkisinin olmamasıdır. Ayrıca ilk iki elektron ile geri kalan elektronların enerjileri arasındaki farkın da büyük olması karbonun farklı yapılar oluşturabilmesini sağlamaktadır. Bu özelliklerde başka bir elementin olmaması karbon atomunu rakipsiz kılmaktadır. Karbon atomları kendi aralarında 3 farklı bağlanma özelliği gösterirler. Bunlar bağlanmaya dahil olan elektronların karışımına göre sp, sp^2 ve sp^3 ile ifade edilir.

sp ile tanımlanan bağlanmada karbon atomları birbirleri ile doğrusal geometri oluşturur ve her atomda 2 bağ bulunur.

sp^2 ile tanımlanan bağlanmada karbon atomları birbirleri ile üçgen geometri oluşturur ve her atomda 3 bağ bulunur. Grafit plakalarını bu tip bağlamaya örnek olarak verebiliriz.

sp^3 ile tanımlanan bağlanmada karbon atomları birbirleri ile piramit bir geometri oluşturur ve her atomda 4 bağ bulunur. Elmas kristalini bu tip bağlamaya örnek olarak verebiliriz. Buradaki her bir farklı geometrik şekil farklı bir malzeme anlamına gelir. Bu gösterimler aynı zamanda bağlanma geometrisini de temsil ederler (Sharifzadeh 2006).

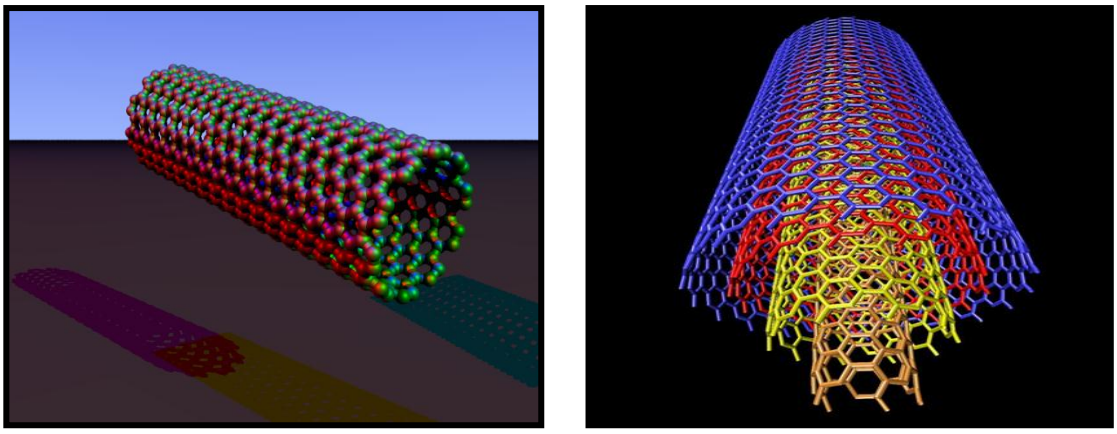
Karbon esaslı malzemelerin sp, sp^2 ve sp^3 şeklinde bağ yapmaları, aynı zamanda bu malzemelerin boyutu ile de ilişkilendirilebilir. Karbon periyodik tabloda mevcut elementler içerisinde 0 (sıfir) boyuttan 3 (üç) boyuta kadar izomerleri olabilen tek elementtir.

1.2 Karbon Nanoyapılar

Nanobilim ve nanoteknoloji dendiğinde akla ilk gelen karbon nanoyapılardır. Bunlar genellikle toplar, tüpler, çubuklar ve halkalar şeklinde sınıflandırılabilen kafesimsi yapılardır. Nanoteknoloji sürecini başlatan ilk çalışma, 1991 yılında karbon nanotüp yapıların elde edilmesi için yapılan deneysel çalısmadır. Karbon nanotüpler, hem yapısal, hem de mekanik özellikleri açısından nanoölçekteki malzemelere en güzel örneklerden biridir. Karbon nanoyapıların elektronikten tıbbi malzemelere kadar geniş bir yelpazede uygulama alanı vardır (Wu ve ark 2010).

1.2.1 Karbon Nanotüpler

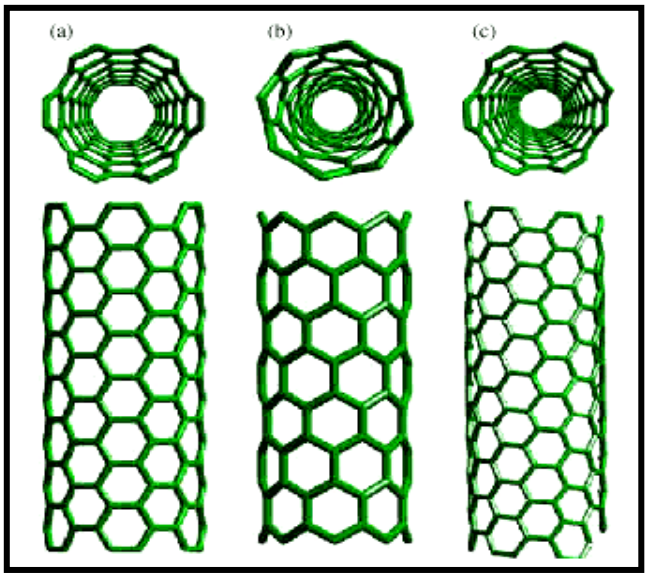
Nanoteknolojide yapılan ilk uygulamalar karbon nanotüp yapısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karbon nanotüplerin çapları nanometre ölçüsünde olup boyları 1 mikrometre kadar olabilmektedir. Nanotüplerin çapları şimdiye kadar yapılabilen en ileri yarı iletken aygıtlardan bile çok daha küçüktür. İdeal bir nanotüp, düzgün silindir yapmak için yuvarlatılmış hegzagonal karbon atom ağı olarak düşünülebilir. Karbon nanotüpler tek ya da iç içe geçmiş, uçları açık ya da kapalı silindirler biçiminde değişik çaplarda olabilmektedirler. Grafit tabakalarının sayısına göre tek duvarlı (katmanlı) nanotüpler ve çok duvarlı (katmanlı) nanotüpler olmak üzere iki çeşittir (Şekil 1.1.).



a) b)

Şekil 1.1 a)Tek duvarlı nanotüpler, b) Çok duvarlı nanotüpler

Grafit plakalarının kıvrılma yönüne göre tüpler ya zikzak yapıda ya da koltuk yapıda olur. Ayrıca her iki yapıdan birinin biraz bükülmesi ile bükük yapıda tüpler olabilmektedir (Şekil 1.2.). Bu yapı çeşitliliği sayesinde tüpler birbirinden farklı değişik mekanik ve elektronik özellikler gösterirler (Biercuk ve ark 2002, Kilbride ve ark 2002, Roen ve ark 2004).



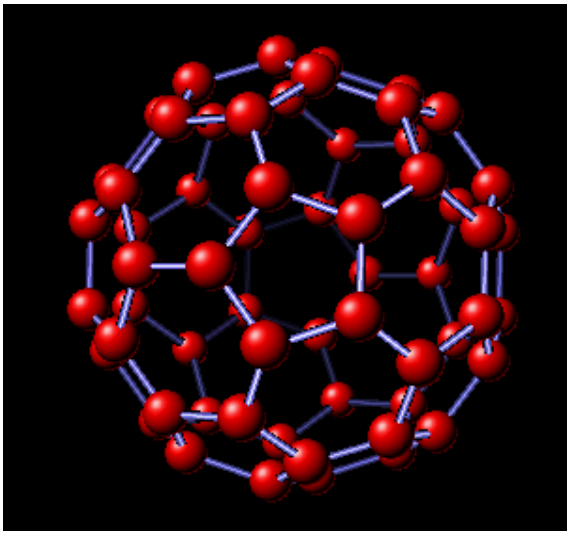
Şekil 1.2 a)Koltuk tüp yapısı, b) Zikzak tüp yapısı, c) Bükük tüp yapısı

Karbon nanotüplerin ağırlıklarının çok hafif olması, yüksek elastisite modülü ve bilinen en dayanıklı lif olma ihtimali önemli özelliklerindendir. Nanotüpler, yapılarındaki değişikliğe bağlı olarak metalik ya da yarı iletken özellik gösterebilmekte ayrıca elastik/plastik yapı deformasyonları ile elektronik özellikleri değiştirilebilmektedir. Bu özellikleri ile karbon nanotüpler yüksek teknolojik potansiyele sahiptirler (Hata ve ark 2004).

1.2.2 Karbon Nanotoplar (Fullerenler)

Nanometre düzeyinde sıfır boyutlu (0B) yapıya sahip olan karbon nanotoplar, optik sınırlayıcı olarak kullanılırlar (Şekil 1.3.) Bunlar malzemeleri aşırı ışıktan korumada yararlanılan kaplamalardır. Karbon toplar içeren polimerler, fotoiletkenlik özelligi gösterdiği için, karbon nanotoplar fotodiyot ve transistör olarak, ayrıca güneş pillerinde de kullanılabilir. Oksitlenmeye karşı koruyucu olmaları, karbon nanotopların yüzey malzemesi olarak kullanılmasının nedenidir.

Karbon nanotoplar yapı malzemelerinin yüzeyinde nanometre kalınlıkta kaplama (nanokaplama) olarak kullanıma girmiştir. Bunlarla kaplanan yüzeylerde karbon nanotopların düzgün ve pürüzsüz yüzeyleri nedeniyle yabancı madde tutunamaz ve nanotopların olağanüstü sağlamlıkları nedeniyle kaplanan yüzey çizilmez (Tominaga ve ark 2005, Yoshimura ve ark 2009).



Şekil 1.3 C_{60} molekülü (Fulleren)

1.2.3 Karbon Nanohalkalar

Karbon nanotüplerin iki ucu birleştirilerek halka şeklinde yapıların oluşturulması da söz konusu olmaktadır (Şekil 1.4.). Bu yapılar üzerindeki çalışmalar şimdilik yalnızca teorik düzeyde olmakla birlikte, deneysel olarak da kısa zamanda yapılabileceklerine kuşkusuz olarak bakılmaktadır. Farklı iç ve dış çaptaki halkalarla çok değişik halka modelleri oluşturmak mümkündür. Her farklı halkanın farklı özellikler göstermesi beklenmektedir. Karbon nanotüpler kıvrılarak ilginç özelliklere sahip helezoni yapılar da oluşturabilir. Kıvrılma sonucu karbon nanohalkaların elektriksel ve mekaniksel özellikleri değiştiği için kıvrılma davranışlarına göre farklı özelliklerler sergilemesi beklenmektedir. Ayrıca yapısal özellikleri ve kararlılıkları

karbon nanotüplerden daha fazla olduğu için bu yapılar üzerindeki çalışmalara ilgi artmaktadır (Martel ve ark 1999, Liu ve ark 2005, Assali ve ark 2013).



Şekil 1.4 Karbon nanohalka

1.2.4 Karbon Nanoçubuklar

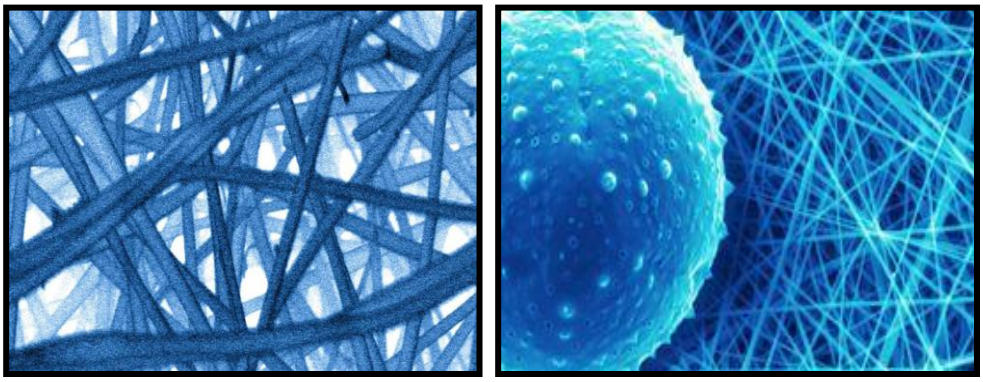
Çok duvarlı nanotüplerde iki tüp arasındaki uzaklık, genellikle tüpü oluşturan karbon atomları arasındaki bağ uzaklığından fazladır. Eger içiçe geçmiş tüplerde, tüplerin duvarları arasındaki uzaklık, karbon atomlarının bağ yapmalarına imkan verecek kadar azsa (<0.15 nm), karbon atomları birbirleriyle sp^3 şeklinde bağlanır. Yani her karbon atomunun dört bağlı komşusu vardır. Bu durumda oluşan çok duvarlı tüp yapısına "karbon nanoçubuk" denir (Şekil 1.5.). Çubuklar içi tamamen boş veya kısmen dolu tüp yapılardan oluşmaktadır. Bu yapıların esnekliği tüplere göre daha az olup, tek duvarlı tüplerden farklı mekanik ve elektronik özellikler gösterirler. Karbon nanoçubuklar eşsiz özellikleriyle mikroelektronik, biyoloji ve elektrokimyanın çeşitli alanlarında potansiyel uygulamalar için dikkat çekicidirler (Hallam ve ark 2011, Ritikos ve ark 2011, Yuan ve ark 2012).



Şekil 1.5 Nanoçubuk modeli

1.2.5 Karbon Nanolifler

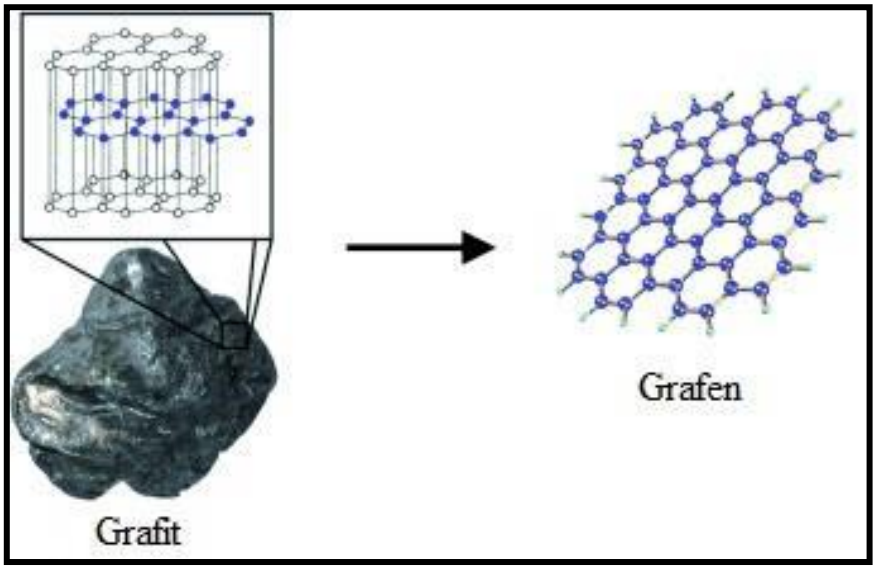
Bir mikrondan daha düşük çapa sahip iplikçikler nanolif olarak tanımlanmaktadır (Şekil 1.6.). Nano liflerden oluşan, geniş yüzey alanına sahip küçük çaplı ve gözenekli yüzeyler, farklı özellikleri sebebiyle pek çok alanda kullanım olanağına sahiptir (Hammel ve ark 2004). Liflerin dayanıklılığı, ağırlığı, gözeneklilik ve yüzey özellikleri kullanılan polimere bağlıdır. Nanoliflerin geniş yüzey alanı, esnek yüzey işlevleri, üstün mekanik performansı ve çok yönlü tasarım özellikleri birçok alanda kullanımına imkan sağlamaktadır (Tessonnier ve Su 2011). Ayrıca nanoliflerin polimerik yapılarla oluşturdukları kompozit malzemeler seramik ve metallerle karşılaştırıldığında korozyona karşı çok yüksek direnç gösterdiklerinden bu alanda yapılan çalışmalara ilgi giderek artmaktadır (Khan ve Kim 2011, Liu ve Kumar 2012).



Şekil 1.6 Karbon nanolif yapıları

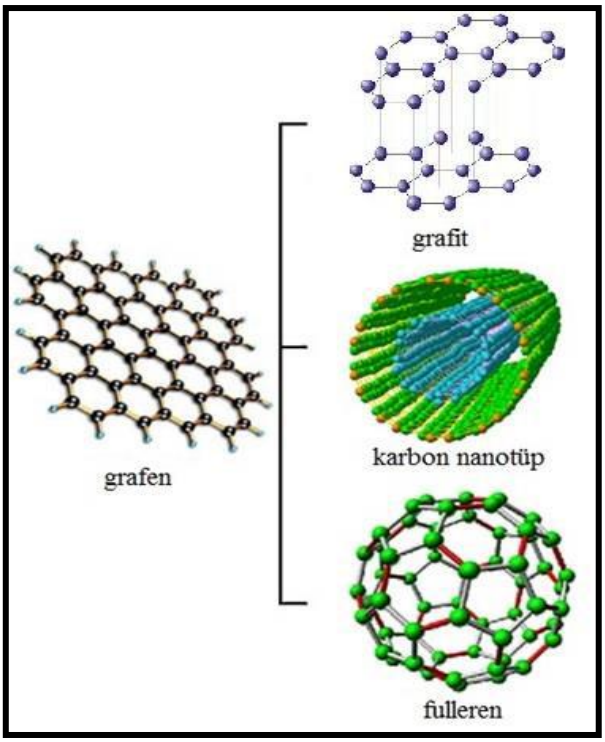
1.2.6 Grafen

Karbonun doğadaki allotropları grafit ve elmastır. Grafit, elektriksel iletkenliğe sahip ve oldukça düzenli bir yapıdadır. Grafitte karbon atomları iki boyutlu düzlemde üst üste yığılmış levhalar şeklindedir. Grafen ise bu levhalardan sadece tek bir tabakasına verilen addır. Grafit ve grafenin yapısal düzenlenmeleri Şekil 1.7.'de gösterilmektedir.



Şekil 1.7 Grafit ve yapıtaşı Grafen

2004 yılında ilk defa üretilen grafen üstünde en çok çalışılan konulardan biri haline gelmiştir. Bunun yanında, grafen konusundaki çalışmalarından dolayı 2010 yılı Nobel Fizik Ödülü, Geim ve Novoselov'a verilmiştir. Grafenin sahip olduğu üstün özellikler onu bir çok alanda yeni doğacak teknolojilerin başlangıç noktası yapmaktadır (TÜBİTAK 2014).



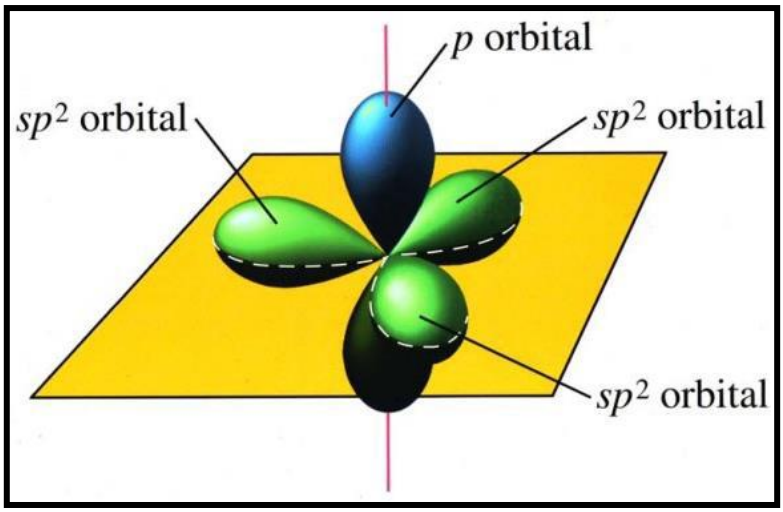
Şekil 1.8 Grafen ve grafen temelli fulleren, nanotüp ve grafit yapıları

İki boyutlu malzeme olan grafen, diğer tüm boyutlardaki grafitik materyaller için bir yapıtaşı olarak düşünülebilir. Şekil 1.8.'de gösterildiği gibi, grafen temel yapısı kullanılarak farklı malzemeler geliştirilebilmektedir. Grafen temelli malzemeler içerisinde en çok bilinenleri fulleren, karbon nanotüp ve grafittir. Grafenin farklı şekillerde katlanmasıyla elde edilen sıfır, bir ve iki boyutlu yapılar kuantum sınırlama etkisine sahip olduklarından elektronik araştırma alanında oldukça yoğun ilgi görmektedirler (Öztürk 2014).

Grafen yüksek elektrik ve termal iletkenlikte, Kuantum Hall etkisine sahip, yarı metal veya sıfır bant enerjili yarıiletken, saydam, esnek, hafif ve çok kuvvetli gibi daha bir çok araştırma konusu olan özelliklerinden dolayı, oldukça fazla kullanım alanına sahip gelecek için umut verici bir malzeme olarak değerlendirilmektedir (Rao ve ark 2009).

Grafen tabakasının genişliği ve hazırlanış biçimi (zig-zag veya sandalye) ayarlanarak farklı fiziksel özellikler kazandırmak mümkündür. Ayrıca grafenden oluşturulan malzemelerin elektronik özelliklerinin malzemeyi oluşturan tabaka sayısına da bağlı olduğu, tabaka sayısı kontrol edilerek özelliklerin kontrol edilebileceği gösterilmiştir. Örneğin, çok tabakalı grafen bir metalik iletken olmasına karşın tek tabaka grafen bir yarı iletkendir (Alwarappan ve ark 2012).

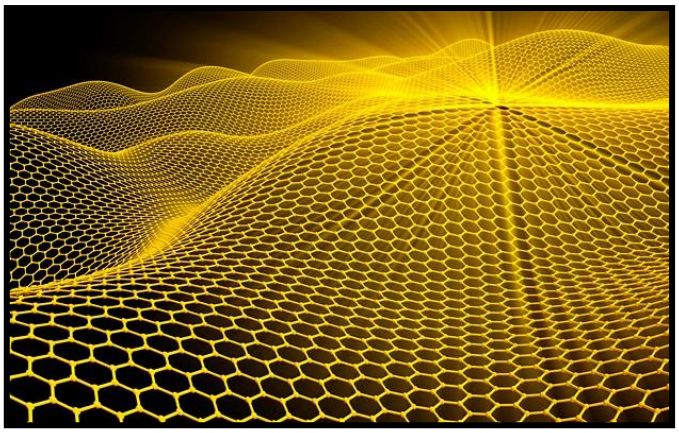
Grafen bal peteği kristal örgüsü şeklinde düzenlenmiş sp^2-karbon atomlarının tek atom kalınlığındaki düzlemsel yapısına sahiptir. Grafendeki karbon atomlarının bir tane s ve iki tane p orbitallerinin birleşimi ile 120 derece açılı üç adet sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan pz orbitalleri de grafen malzemesine sıra dışı özellikler kazandırmaktadır (Şekil 1.9.).



Şekil 1.9 Karbon atomunun sp^2 hibrit orbitalleri

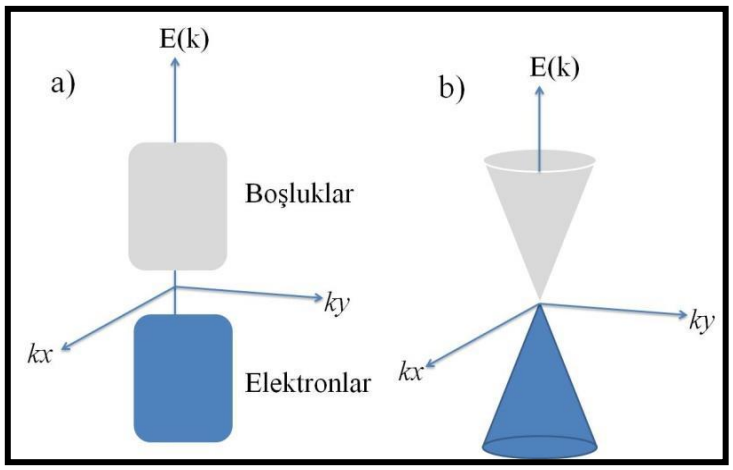
Grafen yapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1,42 Å'dur. Grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe ise yaklaşık 3,35 Å'dur. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzeme özelliğini kazandırmıştır. Grafendeki bu karbon bağlarının kuvvetinin çelikten yaklaşık 100 kat daha güçlü olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanları arasındaki Van der Waals bağları oldukça zayıftır. Kurşun kalemi kağıda sürtünce bu zayıf bağlar kırılmakta ve kağıda yayılan grafen ve grafit tabakaları yazı izlerini oluşturmaktadır (Neto ve ark 2009, Sarma ve ark 2011).

Elmas ve grafit doğada serbest olarak bulunurken karbon bileşikleri laboratuar koşullarında sentezlenebilmektedir. Termodinamiksel hesaplamalara göre karbonun grafit fazı elmastan daha kararlıdır. Fakat bunlara rağmen grafitin tek katmanlı hali olan grafen malzemesinin elde edilmesi 2004 yılına kadar gerçekleşmemiştir. Grafenin kararlı yapısının altında yatan sebebin yüzeye dik termal dalgalanmalar olduğu düşünülmektedir (Şekil 1.10.). Fakat grafen iki boyutlu (eni ve boyu olan yüksekliği olmayan, yüzeysel) bir malzeme olarak türetildiği grafit kadar kararlı bir yapıya sahiptir (Geim ve Novoselov 2007, Neto ve ark 2009).



Şekil 1.10 Grafenin dalgalı yapısı

Yarı iletkenlerde yasak enerji aralığı hesaplanırken; valans bandı ile iletkenlik bandı elektronları bir band ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Ancak grafende durum farklıdır; bandlar lineer olarak azalır ve enerji bandları bir koni (Dirac) oluşturur (Allen ve ark 2009, Sarma ve ark 2011). Bu koniler arasında herhangi bir boşluk bulunmadığı için tek tabaka grafen sıfır-boşluk yarı iletken olarak da adlandırılmaktadır (Şekil 1.11.). Aslında elektronik teknolojisinde grafenin yarı iletken amaçlı kullanılabilmesi için bir yasak enerji aralığına sahip olması gereklidir. Grafenin enerji band yapısına band-gap enerjisi kazandırmak için ise grafen bilayer (iki tabaka) haline getirilebilir, grafen oksit gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar yapıya dahil edilebilir veya örgü içerisine metal atomları katkılanabilir. Bu nedenlerden dolayı grafen temelli malzemelerin üretimi araştırılması gereken önemli bir konu olarak düşünülmektedir.



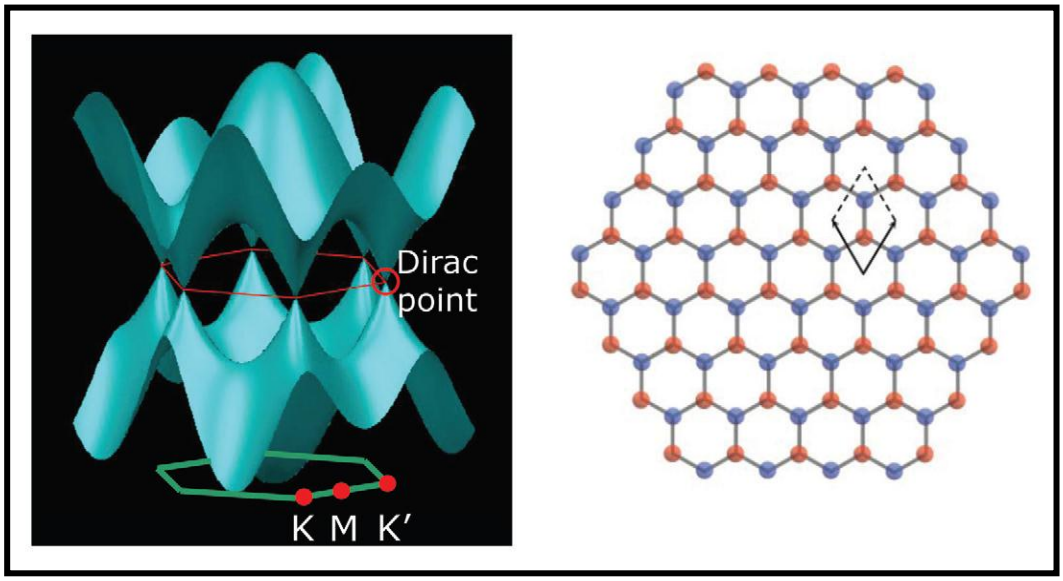
Şekil 1.11 a) Geleneksel 2 boyutlu yarıiletkenlerin **b)** sıfır-boşluk yarıiletken olan grafenin enerji dağılımları

Teorik fiziğin gözünden pratik grafen özelliklerine baktığımızda; elektronun katı haldeki madde içerisindeki hızları ışık hızından oldukça düşüktür ve göreceli olmayan

parçacık denklemi (Schrödinger denklemi) elektronların katılardaki davranışlarını oldukça iyi bir şekilde açıklamasına rağmen grafen için durum oldukça farklıdır. Çünkü grafendeki elektronların hızları ışık hızına göre oldukça küçüktür. Bu nedenle Schrödinger denklemi yerine ışık hızına sahip fermiyonları betimleyen Dirac denklemine daha çok uyarlar.

Grafen elektronları için yazılan denklemle göreceli parçacıklar için yazılan denklem arasındaki tek fark denklemdeki ışık hızının değeridir. Grafendeki elektronların etkin kütleleri sıfır olduğundan dolayı grafen elektronlarına kütlesiz Dirac fermiyonları da denmektedir. Grafenin bu doğası oldukça ilginç olduğundan fiziksel özellikleri düşündürücüdür ve araştırılması bakımdan Dirac Denklemi önemli bir yer teşkil etmiştir.

Grafenin elektronik özellikleri, normal bir metalin uyduğu teoriye uymamasına rağmen iyi bir metalik özellik gösterir. Grafen özel kimyasal bağ yapısından dolayı dış safsızlıklara karşı daha az enerji kaybı ile cevap verdiğinden diğer yarı iletkenlere oranla elektriksel iletkenliği oldukça fazladır. Grafen sıfır band enerjili bir yarı iletken olup, düşük enerjili elektronik uyarımları Dirac fermiyonları aracılığıyla tanımlanır (Novikov 2007). Grafenin Dirac denklemiyle çizilen band yapısında iletim bandı değerlik bandına K ve K' noktalarında temas eder (Şekil 1.12.).



Şekil 1.12 Grafenin band yapısı (Katsnelson 2007, Neto ve ark 2009, Sarma ve ark 2011).

Grafende bal peteği örgü yapısından dolayı, enerji-momentum ilişkisi de birçok malzemeden farklıdır. Göreli olmayan elektronların boşluktaki hareketi için enerji

momentum ilişkisi $E= p^2/2m$ şeklinde verilir. Çok sayıda malzeme elektronlarla örgü arasındaki etkileşimde ve elektronların kendi aralarındaki etkileşiminde bu enerji momentum ilişkisine uyar. Ancak, bal peteği örgü yapısına sahip olan grafende enerji momentum ilişkisi $E=\pm v_F. p$ seklindedir. Burada, artı ve eksi işaret grafenin iki konisi veya band yapısı olarak düşünülebilir. Bu ilişki nötrino gibi kütlesiz rölativistik parçacıkların dağınım bağıntısı ile aynıdır. Yalnız, burada c ışık hızı yerine v_F (ışık hızının 300 de biri) Fermi hızı kullanılır. Bu enerji-momentum ilişkisindeki farklılık grafen elektronlarının farklı fiziğinden kaynaklanmaktadır (Novoselov ve ark 2005).

Şaşırtıcı bir durum olarak grafen tek tabakası beyaz ışığın bütün spektrumunda ölçüm almaya olanak sağlar. Şekil 1.13.'de tek tabaka grafenin optiksel olarak yüksek geçirgenliğe sahip olduğu çıplak gözle fark edilmektedir. Grafen tabaka sayısındaki artışa bağlı olarak renk koyulaşmakta ve geçirgenlik düşmektedir.



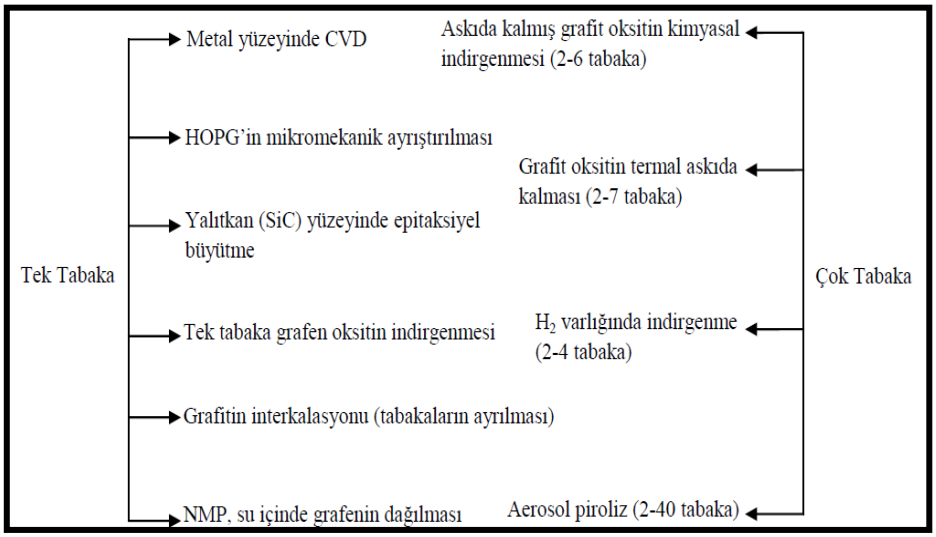
Şekil 1.13 Tek tabaka grafenin optik geçirgenliği

Grafen dikkat çekici bir başka özelliği ise mekanik olarak göstermiş olduğu yüksek mukavemettir. Grafenin sahip olduğu mekanik dayanıklılık özelliği onu şimdiye kadar bilinen en sağlam malzeme olan çelikten bile yaklaşık 100 kat daha güçlü yapmaktadır (Zhu ve ark 2010). Bu nedenle son zamanlarda otomotiv ve uçak endüstrisinde oldukça önemli bir malzeme olarak incelenmektedir.

1.2.6.1 Grafen Sentez Yöntemleri

Grafitin tek atomik tabakasından oluşan grafen; mekanik ve termal dayanıklılık, yüksek elektron mobilitesi, optiksel geçirgenlik gibi elektronik ve mekanik özelliklerinden dolayı oldukça fazla dikkat çekmiş ve sentez yöntemleri gün geçtikçe çeşitlendirilmiştir. Literatürde grafen sentezi ile ilgili önerilen sentez yöntemleri elde

edilmek istenilen tabaka sayısına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 1.14. incelendiğinde uygulanan yöntemlere bağlı olarak elde edilen tabaka sayısı farklılık göstermektedir (Elias ve ark 2009, Rao ve ark 2010, Novoselov ve ark 2012).



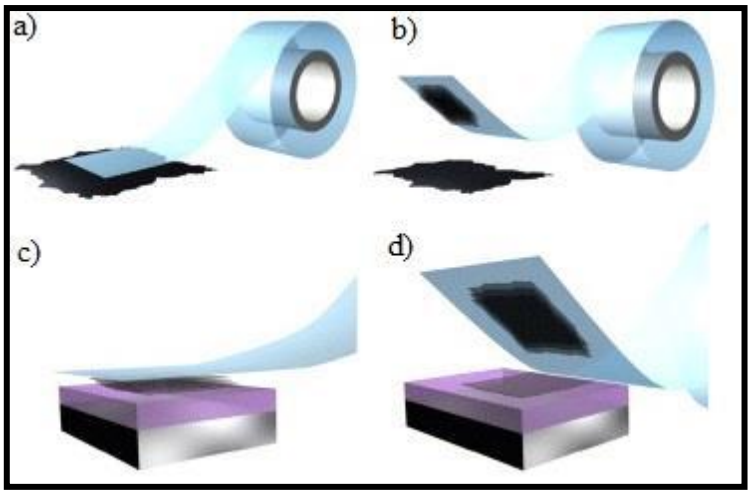
Şeki1.14 Tabaka sayısına göre grafen sentezi için kullanılan yöntemler

Grafen sentezi için tabaka sayısı önemli olduğu kadar grafen yapısının fiziksel olarak büyüklüğüne yani ölçüsüne, düzenlenmesine ve başka atomlarla katkılanmasına bağlı olarak da farklı yöntemler kullanılmaktadır (Choi ve ark 2010, Zhu ve ark 2010).

Dünyada, tek katman grafenin elde edilebilmesi için bir SiC tabanı üzerinde epitaksiyel büyütme, kimyasal buhar çöktürme, grafen oksitin (GO) kimyasal indirgenmesi ve GO'in kimyasal ya da termal dağılması ile grafen üretimi gibi bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bir veya birkaç grafen tabakasının üretilmesinde de başarılıdırlar.

1.2.6.1.1. Mikromekanik Ayrıştırma

Grafen, ilk olarak 2004 yılında highly oriented pyrolitic graphite (HOPG) mekanik ayrışma ile izole edilmiştir. Novoselov ve Geim yapıştırıcı bantı HOPG üzerine tekrar tekrar yapıştırıp çekerek 1 µm kadar kalınlıkta grafit tabakasından tek tabaka ince grafen örneği elde edebilmişlerdir. Bu çalışmalarıyla 2010 Fizik Nobel Ödülüne layık görülmüşlerdir (Novoselov ve ark 2004). Mekanik ayrıştırma yönteminde ayrıştırma yoluyla grafenin tekrarlanabilir sentezi ilk olarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra yapılan teknikler dünyanın hemen hemen her yerinde ki bilim adamlarına grafen tabakalarını izole etme imkanı sunmuştur.

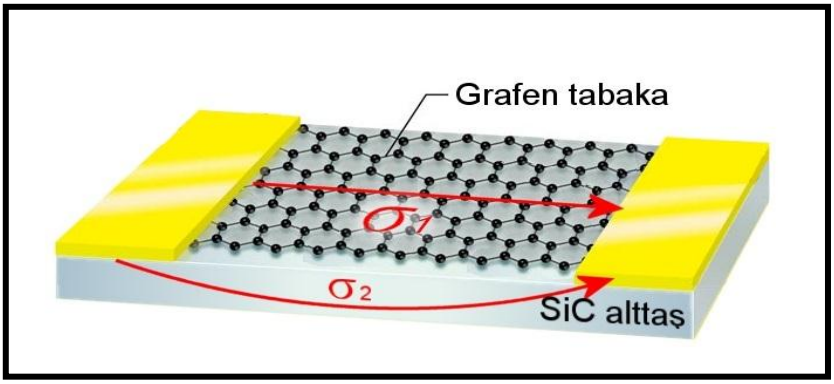


Şekil 1.15 Mikromekanik ayrıştırma yöntemi ile grafen sentezi

Bu yöntemle band üzerinde oluşan düz ve ince film optik mikroskopi ile incelendikten sonra grafen ve grafit parçaları bant üzerine baskı yapılmasıyla temiz alttaş yüzeyine transfer edilebilir (Şekil 1.15.). Ancak grafen yapısı yapıştırıcı içeriği ile kısmen kirlenebilmektedir. Mikromekanik ayrıştırmada başlangıçta yüksek kaliteli tek kristal grafit kaynağı kullanılırsa elde edilen grafenin elektriksel ve yapısal kalitesi en yüksek olmaktadır (Zhao ve ark 2011, Bokobza ve ark 2014).

1.2.6.1.2. Epitaksiyel Büyüme

Grafen senteziyle ilgili yöntemlerden bir diğeri de tek kristal SiC'ün grafitlenmesi ve metal alttaşlar üzerinde büyütülmesidir (Li ve ark 2009). Bu yöntem kullanılarak epitaksiyel grafen, silisyum karbür (SiC) tek kristal yüzeylerden Si'un desorpsiyonu ve Ru, Ni ve Cu gibi bazı geçiş metalleri üzerinde karbonun bir yüzeyde çökelmesi ile sentezlenmektedir (Şekil 1.16.).



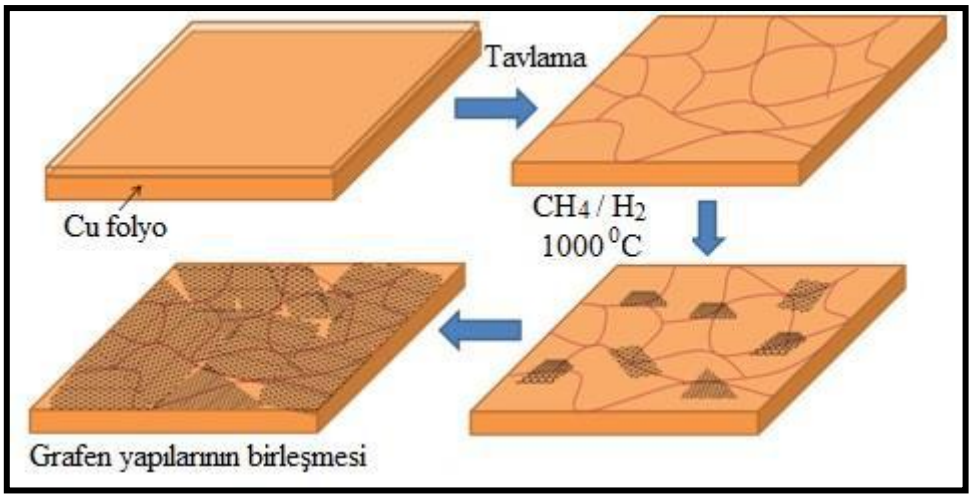
Şekil 1.16 SiC'den grafen elde edilmesi

1970'lerde grafenin katı alttaş yüzeyinde doğrudan büyümesi bilinmekteydi ve iki farklı mekanizma ile gerçekleşebileceği önerilmişti. Bu iki mekanizmadan birisi

karbidlerin ısı ile bozunması diğeri ise hidrokarbonların kimyasal buhar depozisyonuyla metalik veya metal karbid alttaş yüzeyinde grafenin epitaksiyel büyümesidir. Vakum altında yaklaşık 1300°C'de silisyum karbid ısı ile etkileştirildiğinde silisyum atomlarının süblimleşmesi sonucunda yüzeyde karbon ile zengin bölgeler kalır ve yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda bu bölgelerin yeniden düzenlenmesi ile grafitlenme gözlenir. Süblimleşmenin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi SiC tabakası yüzeyinde çok ince grafenin oluşmasına imkan verir. Ultra yüksek vakumda argon atmosferinde 1500 °C'de silikonun süblimleşmesi meydana geldiği için çok daha yüksek tavlama sıcaklığında (1650 °C) grafenin kalitesi artmaktadır. Bu metotla elde edilen büyük ölçekli tek tabaka grafen ~1013 cm^{-2} taşıma yük yoğunluğu için 27 K'de 2000 cm^2/Vs taşıma hızına sahiptir. Bu değer alttaş yüzeyi üzerinde askıda kalandan (exfoliated) beş kat daha azdır. Bir başka şekilde diğer karbidler grafen destekli ürün geliştirmek için kullanılmıştırlar. Özellikle titanyumun (100), (111) ve (410) ve tantalın (111) karbidleri yüzeyleri üzerinde etilen gazının bozundurulması ile grafen tek tabakası üretilmiştir. İlginç olarak TiC yüzeyinin morfolojisi grafen şeklinin belirlenmesinde etkilidir. Özellikle 200x200 nm'den daha geniş tek tabaka kristaller TiC(111) basamaklarının dışında oluşurken, tersine tek tabaka grafen nanoşeritler TiC(410)'ın 0,886 nm genişliğindeki basamakları üzerinde oluşmaktadır (Lin ve ark 2010, Öztürk 2014).

1.2.6.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Grafen sentezi için önerilen bu yöntemde ise substrat olarak Cu, Ru, Ir ve Ni gibi metaller kullanılır. Belirli bir sıcaklıkta tavlama yapılmasının ardından, susbtratın bulunduğu ortamdan metan ve hidrojen gazları geçirilerek hidrojenin katalizlemesiyle metandan gelen karbon atomlarının metal yüzeyi ile reaksiyonu sağlanır ve böylece tek tabaka grafit veya grafen birçok metal yüzeyler üzerinde büyütülmektedir. Bu metot ile yüksek kalitede ve büyük miktarlarda grafen üretmek mümkündür (Obraztsov ve ark 2007). Ancak çoğu uygulama grafenin bir yalıtkan üzerinde bulunması ve eğer grafen bir metal yüzeyinde büyütülürse uygun alttaşa transfer olmasını gerektirir. Ir'un temel özelliklerinden dolayı aşındırılması oldukça zor iken Cu, Ni ve Ru'un aşındırılması nispeten kolaydır. Ayrıca Ni ve Cu ile karşılaştırıldığında, Ru ve Ir'un büyük hacimli üretim maliyeti yüksektir. Bu durumun sonucunda CVD yönteminde kullanılacak metaller kısıtlı olmaktadır.



Şekil 1.17 CVD yöntemi ile Cu folyo üzerinde grafen sentezi

CVD yönteminde en çok tercih edilen metal alttaş Cu'dır. Cu aşındırılması kolay, ucuz ve grafen ile etkileşiminin fiziksel düzeyde olduğu bir metaldir. Şekil 1.17.'de Cu alttaş yüzeyinde CVD tekniği kullanılarak grafenin büyümesi şematik olarak gösterilmiştir (Dresselhaus ve ark 2010, Qian ve ark 2010, Öztürk 2014).

1.2.6.1.4. Grafen Oksitin İndirgenmesi ile Grafen Sentezi

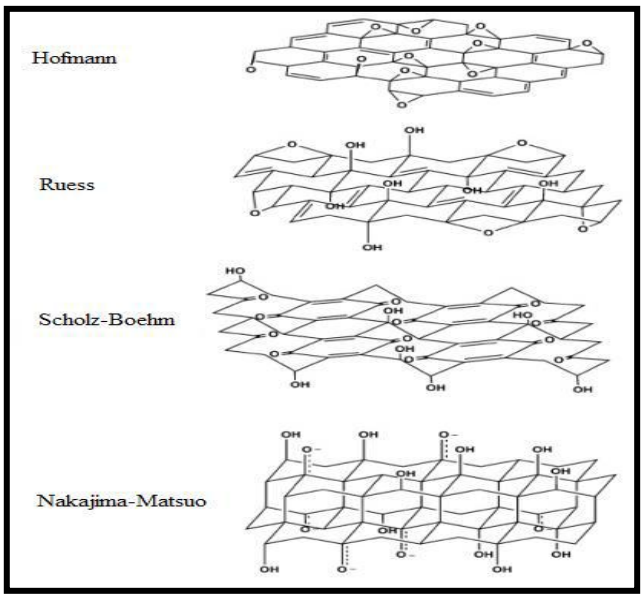
1860'dan beri Brodie'nin nitrik asit ve potasyum nitrat karışımıyla grafit tozunu etkileştirerek grafen oksiti (GO) elde ettiği bilinmektedir (Lerf ve ark 2006). 1898'de, Staudenmaier klorat ekleme ve konsantre nitrik asit yerine sülfürik asit kullanmak gibi bazı değişikler yaparak yöntemi geliştirmiştir (Staudenmaier 1899). Böylece daha pratik ve tek bir reaksiyonda daha çok oksitlenmiş GO'in üretimini sağlamıştır.

1958'de Hummer, konsantre H_2SO_4'te $NaNO_3$ ve $KMnO_4$ ile grafiti muamele ederek oksitlemiş ve bugün de yaygın olarak kullanılan ilgili metodu bulmuştur (Hummers Jr ve Offeman 1958). Bu metotta sülfürik asit ile potasyum permanganatın reaksiyonundan koyu kırmızı renkli bir karışım oluşur. Bimetalik heptaoksitin, monometalik tetraoksitine göre daha reaktiftir ve organik maddeler ile etkileştirildiği veya 55°C'den daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığı zaman patlayıcı olduğu bilinmektedir. Trömel ve Russ çalışmalarında, aromatik çift bağlar üzerindeki doymamış alifatik çift bağların seçici olarak oksitlenmesinde Mn_2O_7'nin kullanılabileceğini göstermişlerdir (Dreyer ve ark 2010). Böylece oksidasyon sırasında meydana gelen reaksiyonları ve grafitin oksitlenmesi aşamalarındaki yapıları aydınlatmada önemli bir yere sahip olmuştur. $KMnO_4$ ve H_2SO_4 arasındaki reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.

$$KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K^+ + MnO_3^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$
$$MnO_3^+ + MnO_4^- \rightarrow \mathbf{Mn_2O_7}$$

GO; karbon, oksijen ve hidrojenin farklı oranlardaki bir bileşiğidir ve grafitin güçlü oksitleyicilerle reaksiyonu sonucu oluşur. 2,1 ve 2,9 arasında C:O oranı içeren maksimum okside yığın ürün sarı renklidir.

GO modelleme yapısı incelendiğinde neredeyse amorf olduğu ve kullanılan grafitin çeşidine ve hazırlama yöntemine bağlı olarak stokiyometrisinin değiştiği görülmektedir (Mermoux ve ark 1991). Fakat GO temel fonksiyonel gruplar olarak; epoksit, hidroksit (-OH) ve karboksilik asit (–COOH) grupları gibi oksijenli fonksiyonel grupları içermektedir. GO'in yapısına dair literatürde önerilen bazı yapılar Şekil 1.18.'de gösterilmiştir (Szabó ve ark 2006). GO'in ilk yapısal modellerinin çoğunda tekrarlayan ayrık birimlerden oluşan düzenli kafesler önerilmiştir. Hofmann ve Holst'un önerdiği yapı C_2O moleküler formülüne sahip, grafitin bazal düzlemine yayılan epoksi gruplarından oluşmaktadır (Hofmann ve Holst 1939). Ruess ise Hofmann ve Holst'un sp^2 hibritlenmiş modelinden ziyade bazal düzlem sp^3 yapısının değiştiğini öne sürerek sikloheksanların ¼'ünde 1,3 pozisyonunda epoksitler içeren ve 4 pozisyonundan hidroksitlenmiş düzenli kafes yapılarından oluşan tekrarlayan birimlerden oluştuğunu kabul etmiştir (Ruess 1947).



Şekil 1.18 GO için önerilen farklı yapılar

GO yapısında bulunan farklı fonksiyonel gruplar sayesinde fotokimyasal, termal tavlama, kimyasal indirgenme gibi yöntemlerle indirgenebilmektedir. Bu yöntemler

arasında genellikle kimyasal indirgenme tercih edilmektedir. GO'in kimyasal indirgenmesinde çoğunlukla sodyum bor hidrür, hidrokinon, hidrazin ve amonyaklı hidrazin gibi indirgeyici ajanlar kullanılmaktadır (Guo ve ark 2009, Wang ve ark 2009). Kimyasal reaksiyonlarda kullanılan grafitin en yaygın kaynağı doğal grafittir. Doğal grafitten hazırlanan GO, suda kolaylıkla dağılabilir ve grafitik filmlerin büyük ölçekli hazırlanmasında kullanılır. Ayrıca GO'in hidrofillik özelliğinden dolayı elektronik uygulamalarda gerekli ince filmlerin oluşumunda alttaş üzerinde tek şekilli biriktirilme sağlanır. Olağanüstü elektronik özellikler sergileyen grafenin büyük ölçekte üretiminde sıkça kullanılan GO de oldukça dikkat çekicidir (Gomez-Navarro ve ark 2007).

Temelde grafen, grafitin tek tabaka halinde dökülerek grafit okside oksidasyonuna ve termal büyüme/indirgenme ya da kimyasal toplanma ile GO'den grafenin üretilmesine dayanmaktadır. 1859 yılında Bordie tarafından grafen tabakalarının üretilmesi için yapılan çalışmanın bu amaçta ilk girişim olduğuna inanılmaktadır (Sreeprasad ve ark 2009). Şu ana kadar önerilen sentez yöntemlerinde de genellikle çözelti fazında grafen sentezi yapılmıştır. Ancak bunların çoğu birkaç tabaka grafen yapmada başarılı olmuş iken tek bir grafen tabakasının sentezi kimyasal indirgeyicilerle genelde başarısızla sonuçlanmıştır.

Hidrokinon hem monofenolat iyonu oluşturmak için hidroksillerinden bir H^+ kaybeder hem de difenolat iyonu (kinon) oluşturmak için her iki hidroksilinden iki H^+ kaybederek indirgeyici ajan olarak davranır. Buradan yola çıkarak GO tabakalarının hidrokinon ile kimyasal olarak indirgenmesi sonucunda düzenli kristal yapıya sahip grafen tabakalar oluştuğu görülmüştür (Wang ve ark 2008).

GO'in fotokatalitik indirgenmesinde ise Te ve TiO_2 gibi fotokatalitik özelliği olan yarıiletkenler kullanılmıştır. Kimyasal indirgenmeden farklı olarak toksik kimyasallar içermediği için daha avantajlıdır. Te nanoteller ile oda sıcaklığındaki GO karışımındaki reaksiyon incelendiği zaman; Te nanotellerin TeO_3^{-2}'e oksitlenirken GO'in grafen yapısına indirgendiği belirlenmiştir. Reaksiyonun pH'a oldukça güçlü bir şekilde bağlı olduğu ve sadece bazik pH'larda reaksiyonun olabilirliğinin mümkün olduğu bulunmuştur. Asidik ortamda GO agregatları indirgenmeyi zor kılarlar, daha yüksek sıcaklıkta reaksiyon hızlı iken daha düşük sıcaklıkta reaksiyonun daha yavaş geliştiği düşünülebilir (Sreeprasad ve ark 2009). Bir başka çalışmada TiO_2 süspansiyonunda grafen oksitin UV ile indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir (Williams ve ark 2008). Çalışmada, etanol içinde kolloidal TiO_2 ve grafen oksit karışımı

hazırlanmış ve sabit dalga boylu UV-ışınına tabi tutulmuştur. Etanol ortamında elektronlar ilk olarak TiO_2 tarafından tutulur. TiO_2'de biriktirilmiş elektronlar fonksiyonel grupları indirgemek için grafen oksit tabakalarıyla etkileşmiş ve bu etkileşim aşağıdaki reaksiyon ile ifade edilmiştir:

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow TiO_2\ (h+e) + C_2H_5OH \rightarrow TiO_2\ (e\ ) + {\cdot}C_2H_4OH + H^+$$

$$TiO_2(e) + \text{grafen oksit (GO)} \rightarrow TiO_2 + \text{indirgenmiş grafen (rGO)}$$

Son zamanlarda GO'in elektrokimyasal indirgenmesi de ilgi çekmektedir. Kimyasal, fotokatalitik ve termal indirgenme tekniklerine alternatif olarak basit, ekonomik ve çevre dostu bir yöntemdir ve uygun sıcaklık ve basınç şartlarında çalışılabilmesinin yanı sıra uygulanan elektrot potansiyeli ile oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenmesinin kontrol edilmesini de sağlar. Ayrıca grafen filmi elektroanalitik uygulamalar için herhangi bir işlem gerektirmeksizin elektrot yüzeyinde doğrudan elektrokimyasal olarak biriktirilebilir (Öztürk 2014).

1.2.6.2 Grafenin Kullanıldığı Yerler

Günümüzde devam eden yoğun bilimsel araştırmalar grafenin üretim metotlarını geliştirmek ve günlük hayattaki uygulama alanlarını oluşturmak için yapılmaktadır. Ancak grafenin gerçek hayattaki uygulamaları henüz ilerleme aşamasındadır ve grafenin sıra dışı özellikleri ile gündelik hayatta kullanıma girmesi için dünyada kıran kırana bir araştırma yarışı sürmektedir. Karbonun tek atom kalınlığındaki yapısı olarak tanımlanan grafen, olağanüstü mekanik mukavemet, sıradışı elektronik ve termal iletkenlik, gazlara karşı sızdırmazlık özellikleri ile birlikte diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kombinasyonu sonucu yaygın uygulama alanlarında potansiyel kullanıma sahip ilgi çekici bir malzemedir. Tüm bu üstün özellikleriyle gelecekte dünyada pek çok önemli teknolojik değişikliklere neden olabilecek bir maddedir. Günümüzde hızla ilerleyen teknolojik gelişmeler ile grafen; robot yapımı, elektrik-elektronik, güneş hücreleri, enerji depolama, telekomünikasyon, biyokimya, tıp gibi birçok alanda karşımıza çıkması beklenmektedir (Du ve ark 2008, Singh ve ark 2011, Fang ve Chen 2014).

Günümüzdeki silisyum tabanlı elektronik teknolojisi gün geçtikçe sınırlarına yaklaşmaktadır. Çünkü silisyumun çok küçük ölçeklerde boyutlandırma problemi olmaktadır. Yarı iletken endüstrisinin elektronik bileşenlerin küçültülmesi konusunda gelecek yirmi yıl içinde karşı karşıya kalması beklenen en büyük sorunlardan biri olan

alt sınıra ulaşılması grafen sayesinde aşılabilecek gibi durmaktadır. Silisyum tabanlı teknoloji alt sınıra ulaştığı zaman sadece tek bir atom kalınlığındaki grafen, bu soruna bir alternatif oluşturabilecek gibi görünmektedir. Bu sebepten INTEL ve IBM gibi dev teknoloji şirketleri grafen ile alakalı araştırmaları etkin bir biçimde desteklemektedirler (Anonymoys 2014).

Bilgisayar teknolojisinde özellikle frekans çoklayıcı mikrodevre işlemcide ve dokunmatik ekranlarda kullanılmaya başlanmıştır. Şimdiye kadar üretilen ekran yalnızca bir piksel çözünürlüğünde ve metrenin milyonda biri ölçülerindedir. Şu an için dokunmatik ekranların yüzeyinde indiyum kalay oksit kullanılmaktadır. İndiyum, doğada az bulunan bir element olduğu için, dokunmatik ekranların geleceği bu elementin yerine kullanılabilecek başka maddelerin bulunmasına bağlıdır ve bu konudaki araştırmalar devam etmektedir. Ayrıca grafenin sergilemiş olduğu elastiklik özelliği onun esnek teknolojik malzemeler oluşturmasını sağlamıştır. Günümüzde grafen temelli esnek ekranlı cep telefonları üretilmiştir.

Pil teknolojisi ve güneş hücreleri için tek katmanlı grafen yüzeyler elektrotlar oluşturma, lityum pillerde anot, elektrot malzemesi ve yarıiletken olarak kullanılma özelliğine sahiptirler. Bunların dışında grafeni esas çekici kılan şey ise grafenin içinde elektronların fotonlar gibi davranabilmeleridir.

Ultrakapasitörlerin grafen tabanlı olmasıyla normal pillerden daha kapasiteli elektrik depolayabildiği Teksas Üniversitesi'nde yapılan çalışmalarla kanıtlanlanmıştır. Sonuç olarak, normalin iki katı kapasiteye sahip olan ultrakapasitörler bu gelişme hayata geçirilirse, şarjlı pille çalışan cihazlar yanında, rüzgârsız veya güneşsiz günler için büyük miktarda enerji depolama yöntemleri arayan yenilenebilir enerji endüstrisi için de çok faydalı olacaktır.

Hidrojen depolamada grafen malzemesi oldukça önemli roller üstlenmektedir. Artan küresel ısınma ve fosil yakıtların gün geçtikçe azalması araştırmacıları yeni arayışlara itmektedir. Hidrojenin verimli bir şekilde depolanıp elektrik enerjisi gereken yerlerde kullanılması için oldukça yoğun araştırmalar yürütülmektedir.

Spintronik teknolojisinde grafenin rölü önemlidir. Elektronların yüküne ek olarak sahip oldukları spinlerini de kullanmaya çalışan bu teknoloji günümüz bilgi depolama sistemlerinde hayati öneme sahiptir. Grafen nanoşeritlerin de sahip oldukları manyetik özellikler sayesinde spintronikte kullanım alanları doğmaktadır.

Sağlık sektörü ele alındığında ise grafenin vücut içinde bulunan iyonik sıvılarda yapısı bozulmadan kalabilmesi biyolojik uygulamalar için umut vaat etmektedir. Biyonik kulaklar, biyonik gözler grafen teknolojilerinin geliştirilmesi ile mümkün olabilecek gibi görünmektedir. Henüz biyoelektronik ve biyomalzeme olarak kullanımı için yapılan araştırmalar çok başlarda olsa da araştırmacılar gelecek için oldukça umut verici olduğunu düşünülmektedir.

Çevre bakanlığı gibi düzenleyici kurumlar suda yaşayan canlılar ve mikroorganizmalar gibi pek çok ortamda fosfat miktar seviyesinin sürekli olarak tespiti için grafen temelli fosfat sensörlerden yararlanmaktadır. Ayrıca grafen tabanlı nanografen membranlar hem çok ucuz hem de yüksek yüzey alanı ile deniz suyundan tuz arındırma, suyun geçmesine izin veren ancak tuz moleküllerinin geçmesine izin vermeyen yapısıyla günümüzde su saflaştırma teknolojileri arasında en iyi teknoloji olarak görülmekte ve geliştirilmesiyle gelecekte önemli rol alacağı düşünülmektedir. Bu teknoloji suda çözünmüş gazların saflaştırılmasında, azot karışımından karbondioksitin temizlenmesinde de kullanılmaktadır.

Grafenin azot atmosferinde doğrudan bilyeli öğütme yöntemi ile karbon bağlarını kırarak kırılan bu bağlara azot bağlanması sayesinde gübre, amonyaklı gaz üretimi, patlayıcılar gibi sanayi kollarında kullanılmasıyla üretim çok ucuzlayacaktır. Çevre kirliliği ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri fazla olan ağır metallerin miktar ve giderimleri için grafen temelli sensörler dikkat çekicidirler. Ayrıca grafen, Pt yakınındaki elektronları lokalize ederek Pt'nin katalitik aktivitesini artırdığı için çevre dostu yenilenebilir elektrik üretimi gerçekleştirilen çalışmalar arasındadır.

1.2.7 Nanoteknolojinin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri

Nanoteknolojik gelişmelerin ivme kazanmasıyla dahaz az maliyetle daha fazla üretim, harcanan zamanı en az seviyeye indirme, sağlıklı ve güvenilir bir yaşam sunma ve çok sayıda hastalığın tedavisi gibi birçok alanda hayatımıza çeşitli imkanlar sağlamaktadır. Ancak son yıllarda nüfustaki hızlı artış, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve baş döndürücü bir hızla gelişen bu teknolojik ilerlemeler çevre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale gelmiştir (Chuah ve ark 2005). Sanayi atıkları ile suya veya havaya karışan zararlı bileşenler insan ve doğada yaşayan diğer canlıların hayatını olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle toz şeklinde havaya karışan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkilere

ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşmaktadır. Aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aeresol olarak veya toz halinde de solunmaktadır. Böylelikle ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin havadaki sirkülasyonu yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkinlidirler. Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etki ve etkin oldukları aşamaları genel olarak ele alırsak;

-Kimyasal reaksiyonlara etki edenler

-Fizyolojik ve Taşınım sistemlerine etki edenler

-Kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler

-Alerjen olarak etki edenler

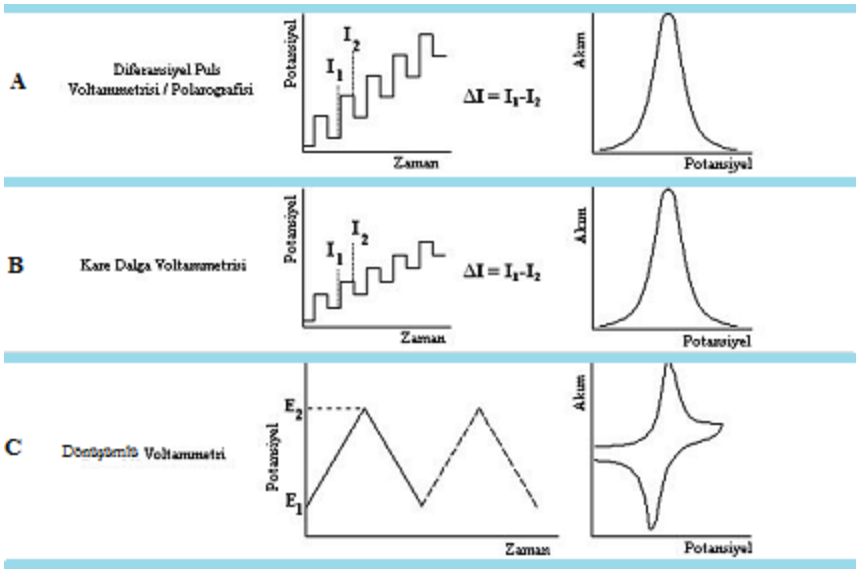
-Spesifik etki edenler olarak sıralamak mümkündür (Kahvecioğlu ve ark 2004).

Ağır metallerin çevre sağlığımız açısından zararları göz önünde bulundurulduğunda bu metallerin tayin ve giderimleri için kullanılan yöntemler arasında voltametrik yöntemler ekonomik ve hızlı cevap süresi bakımından önemli bir yere sahiptir (Bruins ve ark 2000, Banat ve ark 2005, Nagajyoti ve ark 2010).

1.3 Voltametri

Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi sonucu elektrolitik hücreden geçen akımın değişimine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Bu nedenle, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilmesine yardımcı olmaktadır.

Günümüzde voltametrik ve polarografik teknikler; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cerayan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Voltametri tekniğinin farklı uygulamaları ve bu tez kapsamında kullanılan uygulamalara ait çizilen voltamogram/polarogram eğrileri Şekil 1.19'da özetlenmiştir.



Şekil 1.19 Voltametrik tekniklerin potansiyel tarama programları ve voltamogramları / polarogramları

Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV); puls uygulanmadan önce ve puls uygulandıktan sonra akımın ölçülüp farkın alındığı yönteme diferansiyel puls voltametrisi/polarografisi denir. Şekil 1.19A'da görüldüğü gibi iki akım ölçümü yapılır. Bunlardan birincisi I_1 ve diğeri ise I_2'dir. Puls başına akımdaki fark (ΔI) potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Böylece elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği derişimle doğru orantılıdır. Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım;

$$(I_2 - I_1)_P = nFA\left(\frac{D}{1\pi}\right)^{1/2} c\left[\frac{1 - exp\frac{nF\Delta E_P}{2RT}}{1 + exp\frac{nF\Delta E_P}{2RT}}\right]$$

eşitliği ile verilir. Puls genliğinin artması ile pik akımı artarken, aynı zamanda pik genişliği de artar. Diferansiyel tip voltammogramın bir üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri 0,04 ile 0,05 V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumlarının elde edilmesidir.

Kare Dalga Voltametrisi (SWV); Şekil 1.19B'de görülen tarama programı ile gerçekleştirilen elektroanalitik yönteme kare dalga voltametrisi denir. Akım her bir kare dalga pulsu uygulanmadan önce ve pulsun bitiminden önce ölçülür. Yani kare dalganın anodik ve katodik bölgesindeki iki noktaya ait akım değerleri ölçülür. Ölçülen pik akımı katodik ve anodik pik akımlarının toplamına eşit olur ve böylece duyarlık artmış olur. Diferansiyel puls polarografisinde olduğu gibi polarogram bir klasik polarogramın

birinci türevinin şekline benzer. Kare dalga voltametrisinde, pik potansiyeli yarı dalga potansiyeline eşittir. Pik akımı;

$$i_P = \frac{nF\sqrt{D}\,c}{\sqrt{\pi\tau}}\Psi(\Delta E_s, E_{kd})$$

eşitliği ile verilir. Ψ birimsiz, basamak ve kare dalga genliğine bağlı olan bir fonksiyondur. Kare dalga voltametrisinin en önemli avantajı son derece hızlı ve duyarlı bir yöntem olmasıdır.

Dönüşümlü Voltametri (CV); Şekil 1.19C'de görüldüğü gibi çalışma elektrodunun potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak, E_1 potansiyelinden E_2 potansiyeline doğru sabit bir tarama hızında değiştirilir. E_2 dönüşüm potansiyeline erişildikten sonra tarama yönü değiştirilerek aynı tarama hızında, E_2 potansiyelinden E_1 potansiyeline doğru potansiyel taraması yapılır. Bu şekilde tarama istenildiği kadar tekrarlanır ve tarama hızı 0,01 mV/s'den 100000 V/s'e kadar değiştirilebilir. Tüm bu potansiyel taraması sonucunda çalışma elektrodunda meydana gelen akım, potansiyele karşı grafik edilir. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine dönüşümlü voltamogram denir.

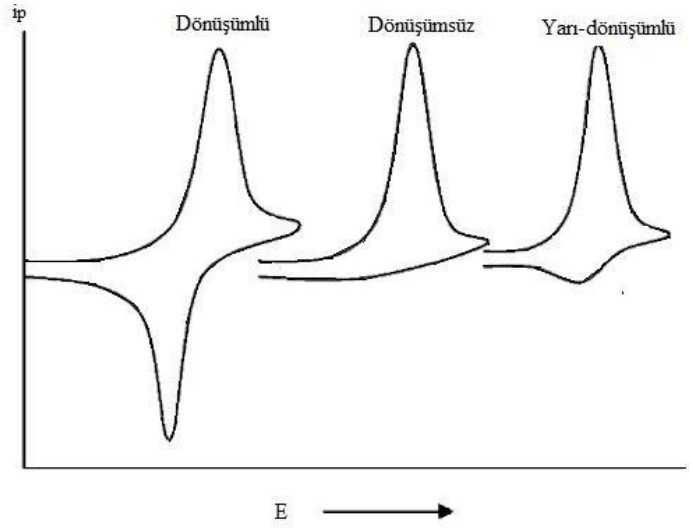
Dönüşümlü voltametri tekniğinin avantajlarından birisi yöntemin değişik tarama hızlarında uygulanabilmesidir. Böylece elektrot tepkimesi ile oluşan ara ürünlerin kararlılıkları ile ilgili konular belirlenebilmektedir. Ara ürünlerin yanı sıra adsorbsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna etki eden kimyasal reaksiyon olaylarını da belirlemek mümkündür. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri yönde tarama ile kinetik veriler de bulunabilmektedir.

Dönüşümlü voltametride, akım-potansiyel eğrileri hem anodik hem de katodik olayları tarar. Alınan voltamogramların şekilleri tepkimelerin tersinir, tersinmez veya yarı tersinir olma durumları hakkında bilgi verir. Tepkimenin tersinir olduğu durumda taramanın bir yönünde anodik pik diğer yönünde katodik pik akımları elde edilir. Bu piklerin yükseklikleri birbirine çok yakındır ve pik potansiyelleri arasında

$$\Delta E_P = E_{pa} - E_{pk} = \frac{0{,}0592}{n}V$$

eşitliği geçerlidir. Bu eşitlik ile tersinir tepkimede elektron sayısı bulunabilir. Katodik ve anodik pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır.

Tersinir ve tersinmez tepkimeleri tanıma testleri aşağıdaki Tablo 1.1'de özetlenmektedir. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde geri pik gözlenmez. Yarı tersinir sistemlerin voltamogramları yayvan olur ve pik potansiyelleri tersinir olanlara göre daha ayrık gözlenir. Olayın tersinirliği azaldıkça tersinmez olaya ilişkin pikin yüksekliği giderek azalır ve pik potansiyelleri arasındaki fark da giderek artar. Olay tersinmez ise pik kaybolur (Şekil 1.20). Dönüşümlü voltametride, piklerin tarama hızı ile bağımlılık göstermesi bu elektrot yüzeyinde katalitik, adsorpsiyon gibi farklı oluşumuna işaret eder. Fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon yoluyla tutunan türler ana çözeltiden difüzyonla taşınan türlere göre enerji düzeyi açısından farklıdır. Bunun sonucu olarak adsorplanan ve adsorplanmayan türlerin indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri farklı değerler alır.



Şekil 1.20 Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir voltamogramlar

Tablo 1.1 Tepkime tanılama testleri

Tersinir tepkime	**Yarı- tersinir tepkime**	**Tersinmez tepkime**
✓ ΔE_p $\lvert E_{pa} - E_{pk} \rvert = (59/n)mV$	✓ $\Delta E_p > (59/n)$mV	✓ $\lvert E_p - E_p/2 \rvert = (48/\alpha n)$mV
$\lvert E_p - E_p/2 \rvert = (59/n)$mV	✓ $\alpha c = Aa = 0,5$ ise $\lvert i_{pa}/i_{pk} \rvert = 1$	✓ Geri pik gmzlenmez.
✓ $\lvert i_{pa}/i_{pk} \rvert = 1$	✓ $I_p, \upsilon^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.	✓ $I_p \alpha \upsilon^{1/2}$
✓ $I_p \alpha \upsilon^{1/2}$	✓ υ artıkça E_p negatife kayar	✓ υ'deki her 10 kat artış için kayma miktarı $E_p - (30/\alpha n)$mV
✓ E_p, υ'den bağımsızdır.		
✓ $>E_p$ için $i=kt^{-1/2}$		

Dönüşümlü voltametride tersinir ve tersinmez tepkimeler için pik akımları Randles-Sevcik eşitlikleri ile verilir. Ancak redoks çiftlerinin düzlemsel difüzyonu için uygulandığında aşağıdaki eşitlik ile pik akımı hesaplanır.

$$i_p = 0.4463nFAC\left(\frac{nF\upsilon D}{RT}\right)^{1/2}$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki gibidir:

$\dot{I}_p$ pik akımı(A)

n redoks reaksiyonnundaki elektron transfer sayısı

F faraday sabiti sabiti ($Cmol^{-1}$)

A elektrot alanı (cm^2)

C redoks çiftinin konsantrasyonu ($molcm^{-3}$)

D difüzyon katsayısı

υ uygulanan potansiyelin tarama hızı(Vs^{-1})

R gaz sabiti ($Jmol^{-1}K^{-1}$)

T mutlak sıcaklık (K)

Absorpsiyonun varlığında dönüşümlü voltametride pik akımı tarama hızı ile doğru orantılı artar. Pik akımının tarama hızının karekökü ile doğru orantılı artması ise akımın difüzyon kontrollü olduğunun göstergesidir.

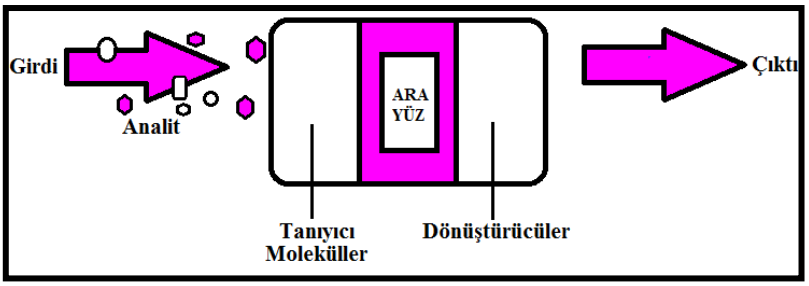
Açık Devre Potansiyeli (OCP); Devreden hiç akım geçmezken çalışma elektrodunda ölçülen potansiyel değerdir. Bağıl bir açık devre potansiyeli uygulanacağı zaman, tüm sistem hücre açılmadan önce açık devre potansiyelini ölçer ve sonraki uygulamalar bu ölçüm üzerinden uygulanır.

1.4 Sensörler ve Metal Sensörler

Sensör teknolojisi son yıllarda oldukça fazla çalışmanın yapıldığı, analizdeki hedef molekülün tanınmasına imkân sağlayan, diğer tekniklere göre daha hızlı, hassas, güvenilir ve maliyeti düşük bir teknolojidir. Sahip oldukları avantajlarından dolayı sensörler, endüstri alanında; proseslerin araştırılması (Kim ve ark 2015), çevre alanında; kimyasal kirliliğin tespit edilmesi (Zhu ve ark 2013), atık suların kontrol edilmesi (Qu ve ark 2013), çevre koruma ve klinik kontrollerin yapılması (Sanchez ve ark 2011, Lü ve ark 2013), medikal alanda; hayati önem taşıyan yapıların kalitatif ve kantitatif tayini (Nair ve ark 2012), ilaçların hücre içi etkileşimlerinin incelenmesi (Goenka ve ark 2014), savunma alanında; herhangi bir biyoterör ve biyosaldırı sonrası erken tespit ve

analizlerin yapılması (Shi ve ark 2015) amacıyla kullanılmaktadırlar. Kullanım alanları içinde en dikkat çeken sektör çevre ve medikal sektörü olup kimya, malzeme mühendisliği ve biyoteknoloji anabilim dalları bu uygulamalarıyla metal sensör ve biyosensörler için büyük bir pazar oluşturmaktadırlar (Bilici 2012).

Bir sensör; reseptör ve dedektör olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır. Reseptör, duyarlılığı test edilmek üzere hazırlanmış olan bir malzeme veya enzim, antikor, lipid olabilen seçici; dedektör ise, transdüserden gelen elektrik sinyallerini tayin eden kısımdır. Transdüser de sensör sisteminin bir parçasıdır ve kimyasal veya fiziksel etkileşimleri elektrik sinyallerine dönüştürebilen kısım olarak tanımlanabilir (Şekil 1.21.).



Şekil 1.21 Sensörün genel yapısı

Hazırlanan metal sensörü karakterize eden onun çalışma niteliklerini ve verimini belirleyerek hedeflenen amaçlar çerçevesinde kullanılır olup olmadığına karar verebilmemizdir. Bunlar kararlılık, seçicilik, yanıt süresi, tekrarlanabilirlik, doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı, kullanım ömrü, biyouyumluluk, maliyet ve taşınılabilirliktir.

2 KAYNAK ARAŞTIRMASI

Grafen oksit ve grafen sentezi üzerine çok farklı yöntemler kullanılarak uygulamalar yapılmıştır. Literatürde kimyasal olarak grafen elde işlemi genellikle Hummers metodu kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde derişik H_2SO_4, $NaNO_3$ ve $KMnO_4$'den oluşan karışımın grafit ile muamele edilmesiyle grafitin grafen oksite oksidasyonu yapılmaktadır.

2.1 Grafen Oksitin İndirgenmesi ile Grafen Sentezi

Alanyalıoğlu ve arkadaşları (2012) *"The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes"* başlıklı çalışmada Raman spektroskopisi ve transmisyon elektron mikroskobu sonuçları ile yüksek katkılanma potansiyelleri kullanılarak en yüksek yapısal düzende ve en ince tabakalarla grafen yapılarının elde edilebileceği rapor etmişlerdir. Grafen numunesine ait X-ışınları kırınımı spektrumunda 14^o ile 36^o 2θ açısı arasında bulunan bir bant ve $26{,}35^o$ 2θ açısında keskin bir pik gözlenmiş ve bu geniş bantın, toz karışımında farklı sayıda tabakalı grafen yapısından ileri geldiği ileri sürülmüştür.

Doğan ve arkadaşları (2013) *"Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide"* başlıklı çalışmalarında dönüşümlü voltametri ölçümleri ile belirlenen katodik potansiyellerde Au çalışma elektrotu kullanılarak GO'in sulu dispersiyonundan GO'in elektrokimyasal redüksiyonu yoluyla grafen sentezi gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda elektrokimyasal yöntemin indirgenmiş GO'in ve grafen temelli nanomateryallerin sentezi için kullanılabileceğini rapor etmişlerdir. Ayrıca elde edilen sonuçlarda elektrokimyasal uygulamalarda ek modifikasyonlar olmadığı için indirgenmiş grafen oksit elektrotların doğrudan oluşturulması amacıyla elektrokimyasal uygulamanın gelişimi için umut verici olabileceğini de rapor etmişlerdir.

Dreyer ve arkadaşları (2010) *"The chemistry of graphene oxide"* başlıklı çalışmalarında termal askıda kalma ile de grafen oksitin indirgenmesinin gerçekleşebileceği göstermişlerdir. Yüzeyde oksit fonksiyonel grupları için bir kimyasal indirgeyici kullanmak yerine bir fırında GO'in direkt olarak ısıtılmasıyla termodinamik olarak kararlı karbon oksit türleri oluşturmanın mümkün olacağını ileri sürmüşlerdir. Yığın yapının askıda kalması GO'in 1050°C'ye kadar ısıtılmasıyla meydana gelen karbon dioksitin çekilmesiyle oluşmuştur. Yüksek sıcaklıkta bulunan gaz, yığın yapıda

oldukça büyük bir basınç meydana getirmiştir. Bu yöntemle (termal askıda kalma) ile GO indirgenmesinde karbon dioksit salınımına bağlı olarak grafen tabakaları arasında yapısal hasarlar oluşması önemli bir yan etkidir.

Hsieh ve arkadaşları (2013) *"Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate on Functionalized Grapafhene Measured by Conductometric Titration"* başlıklı çalışmalarında üç elektrotlu hücrede SDS (sodyum dodesil sülfat)'nin grafit çalışma elektrotuna elektrokimyasal katkılanması ve SDS-katkılanmış grafit elektrotun elektrokimyasal ayrışması adımları uygulanarak grafen tabakalarının elektrokimyasal olarak üretimi çalışılmıştır. Bu elektrokimyasal prosesler ile stabil kolloidal grafen/SDS süspansiyonu elde edilmiştir. Hazırlanan grafen tabakalarının kalınlığı ve morfolojisi atomik kuvvet mikroskop tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Gurunathan ve arkadaşları (2014) *"Ginkgo biloba a natural reducing agent for the synthesis of cytocompatible graphene"* başlıklı çalışmalarında suda çözünmeyen özelliğinden dolayı biyomedikal alanda çeşitli uygulanmaları kısıtlayan grafen için, bir indirgeme ve stabilize edici madde olarak Ginkgo biloba özü (GbE) ile suda çözünen ve sitouyumlu grafen sentezlenmesi için etkili bir yöntem için yeni bir biyolojik bir yaklaşımda bulunmuşlardır. GO'i Hummers metoduyla sentezledikten sonra GbE ile kimyasal olarak indirgemişlerdir. GbE ile indirgenmiş GO'i hücre kültürüne maruz bırakıp, MDA-MB-231 meme kanseri hücrelerinde grafen biyouyumluluk etkilerini araştırmışlardır.

GO'in kimyasal indirgenmesinin yanı sıra elektrokimyasal indirgenmesi de çalışılmıştır.

Hilder ve arkadaşları (2011) *"Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions"* başlıklı çalışmalarında sulu ortamda -1,0/-1,2 V arasında potansiyel uygulayarak direkt elektrokimyasal indirgenme ile grafen oksitten grafen elde etmişlerdir. Ayrıca pH 1,5 ile 12,5 arasındaki değerlerde biriktirilmesinin gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir.

Lomeda ve arkadaşları (2008) *"Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets"* başlıklı çalışmalarında aril diazonyum tuzuyla fonksiyonelleştirilmiş hidrazin kullanarak GO'in yüzey etkin bileşenleriyle kimyasal olarak sarılmış grafen tabakalarına indirgenebileceğini öne sürmüşlerdir. Bu amaçla GO'i kütlece % 1'lik sodyum dodesilbenzensülfanat (SDBS) yüzey etkin

bileşeni ile 1 saat karıştırarak homojen hale getirerek karışımın pH'ını 10'a ayarlamışlardır. Elde edilen GO dispersiyonunu % 60'lık hidrazin hidrat ile 80°C'de 24 saat süreyle indirgenmişlerdir. Burada oluşan ürün yüzey etkin bileşeni ile kimyasal olarak sarılmış grafen (S-CCG) yapılar oluşmuştur. Son olarak S-CCG dispersiyonunu 1 saat süreyle oda sıcaklığında aril diazonyum tuzuyla etkileştirmişlerdir.

Jeong ve arkadaşları (2009) *"Thermal stability of graphite oxide"* başlıklı çalışmalarında elde edilecek grafit oksit ve grafen yapılarının termal olarak kararlı olması gerektiğini düşünerek GO'in 200–600°C arası sıcaklıklarda argon gazı atmosferinde termal davranışını incelemişlerdir. Daha sonra yapılan deneylerde GO 2, 5, 6 ve 10 saat 200°C'de bekletmişlerdir. Artan zamana bağlı olarak, grafen oksitteki tabakalar arası mesafenin aşamalı bir şekilde 0,1 nm düşüş gösterdiğini belirtmişlerdir.

Pan ve arkadaşları (2009) *"Li storage properties of disordered graphene nanosheets"* başlıklı çalışmalarında kimyasal indirgenme yöntemlerinden birisi olan hidrazin ile indirgenmiş GO bir başka yöntem olan elektron demetiyle indirgenmiş GO ile karşılaştırmışlardır. Alınan X-ışınları kırınım spektroskopi ve Raman spektrumlarına göre her iki yöntem ile elde edilen grafen yapılarının aynı özellik gösterdiğini ileri sürmüşlerdir.

Park ve arkadaşları (2009) "*Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents"* başlıklı çalışmalarında grafen sentezi için GO'in çözünebileceği bir çözücü ortamının olması gerekmediğinden GO'in farklı çözücülerdeki (organik ve inorganik) davranışını incelemişlerdir. En iyi organik çözücü olarak dimetilformamiti ve inorganik çözücü olarak suyu belirlemişlerdir.

Saner ve arkadaşları (2010) *"Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1.An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite"* başıklı çalışmalarında GO'in morfolojisi üzerine oksidasyon reaksiyonunda kullanılan asit miktarının etkisi taramalı elektron mikroskobu tekniği ile incelemişlerdir. Oksidasyon işlemi için kullanılan asit miktarı artınca grafit örneğinin daha fazla şiştiğini (kabardığı) gözlemlemişlerdir. Sülfürik asit miktarının dikromat iyonlarının neden olduğu oksidasyon etkisini arttırdığını görmüşlerdir. Oksidasyonun bu ayarlanabilen etkisi ile daha fazla oksijen atomunun grafit tabakalarına saldıracak güçte olması mümkün olmuştur ve ham grafitin katı yapısı ile karşılaştırıldığında daha gevşek bir yapı oluşturduğunu rapor etmişlerdir.

Shan ve arkadaşları (2009) *"Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene"* başlıklı çalışmalarında farklı bir yöntem kullanarak grafitin benzoil peroksit ile reaksiyonundan GO elde etmişlerdir. 0,5 g grafit ve 10 g benzoil peroksit iyice toz haline getirilmiş ve karışım 110°C'de 10 dk ısıtmışlardır. Reaksiyon tamamlandığında karışım oda ısısına kadar soğutulmuş ve nötral pH'ya gelinceye kadar yıkandıktan sonra vakumda kurutmuştur. 100 mg GO, 100 mL suya eklenmiş ve 1 saat sonik banyoda karıştırılmıştır. 200 mg $NaBH_4$ karışıma eklenerek 30 dk karıştırılmış ve 125°C'de 3 saat ısıtılmıştır. İndirgenme sırasında sarı-kahverengi renkli çözeltiden yavaşça oluşan siyah renkli çökelti santrifüjlenmiş, yıkanmış ve kurutularak saklanmıştır.

Xu ve arkadaşları (2015) *"Electrontransfer study on graphene modified glassy carbon substrate via electrochemical reduction and the application for tris(2,20-bipyridyl) ruthenium(II) electrochemiluminescence sensor fabrication"* başlıklı çalışmalarında GC elektrot yüzeyinde GO'in direk elektrokimyasal indirgenmesiyle oluşan grafen nanoyaprakların elektron transfer davranışlarını incelemişlerdir. GC elektrodun GO süspansiyonunda 0/-1,5 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 6 döngü ile modifiye edilmesi sonucu grafen modifiye elektrot elde etmişlerdir. Tris(2,20-bipyridyl)ruthenium(II)[$Ru(bpy)_3^{2+}$]'yi elektron transfer davranışlarını değerlendirmek için kullanılan grafen modifiye elektroda immobilize ederek elektron transfer sabitini (Ks=61,9±75,8 s^{-1}) hesaplamışlardır. Sonuç grafen modifiye GC elektrodun elektron transfer katsayısı (Ks=7,1±0,6 s^{-1}) ile kıyaslandığında Tris(2,20-bipyridyl) ruthenium(II) [$Ru(bpy)_3^{2+}$] immobilize edilmesiyle transferin çok daha hızlı olduğu görülmüştür. $Ru(bpy)_3^{2+}$ elektrokemilüminesans sensör uygulamasının sonuçları grafen sensöre göre elektron transferi açısından daha yüksek ve çok daha verimli sonuçlar vermiştir.

Yang ve arkadaşları (2011) *"Electrochemical synthesis of reduced graphene sheet–AuPd alloy nanoparticle composites for enzymatic biosensing"* yapmış oldukları çalışmada, camsı karbon elektrot yüzeyinde GO'in elektrokimyasal indirgenmesini gerçekleştirdikten sonra Au-Pd nanopartikülleri ile yüzeyi modifiye etmişler ve biyosensör olarak kullanımını incelemişlerdir. GO'in elektrokimyasal indirgenmesini pH'ı 5,0 fosfat tampon çözeltisinde 0/-1,5 V potansiyel aralıkta tarama yaparak gerçekleştirmişlerdir. Au kaynağı olarak $HAuCl_4$, Pd kaynağı olarak ise $PdCl_2$ kullanmışlardır. Au-Pd nanopartiküllerinin sentezi bu metal iyonlarının bulunduğu

çözeltiden -0,2 V sabit potansiyelde biriktirme yöntemiyle elektrokimyasal indirgenmiş GO yüzeyinde gerçekleştirilmiştir.

Zhang ve arkadaşları (2014) *"Graphene nanosheets synthesis via chemical reduction of grapheneoxide using sodium acetate trihydrate solution"* başlıklı çalışmalarında GO' i Hummers metoduyla sentezlendikten sonra çevre dostu bir indirgen olan sodyum asetat trihidrat kullanarak kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit sentezlemişlerdir. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, alan emisyon elektron mikroskopi, atomik kuvvet mikroskobu ve ternogravimetrik difeansiyel termal analiz ile karakterize etmişler ve sonuçlar GO yapısında bulunan hidroksil ve epoksilerin sodyum asetat trihidrat ile indirgenerek birkaç tabakadan oluşan indirgenmiş grafen oksit sentezlendiğini doğrulamışlardır.

2.2 Grafenin Kullanım Alanları

Ng ve arkadaşları (2015) *"Highly sensitive reduced graphene oxide microelectrode array sensor"*başlıklı çalışmalarında indirgenmiş grafen oksiti modifiye nano baskı litografi tekniğini kullanarak bir mikroelektrot dizi içinde üretmişlerdir. Modifiye nano baskı litografi işlemi boyunca rGO tabakaları aşındırmadan indiyum kalay oksit ve rGO' un kendi kendine hizalanmasıyla indirgenmiş grafen oksiti mikroelektrot dizi elde etmişler ve 10 μm dairesel disk dizisi oluşturduğunu göstermişlerdir. indirgenmiş grafen oksiti mikroelektrot dizi herhangi bir medyatör kullanmaksızın dopamine karşı 1,91 nA μm^{-1}'lık bir hassasiyet göstermiştir.

Kholmanov ve arkadaşları (2013) *"Reduced graphene oxide/copper nanowire hybrid films as high-performance transparent electrodes"* başlıklı çalışmalarında indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile metal nanotel filmleri arasında yük transferi iki boyutlu bir yol sağladığı için, metal nanotel filmlerine rGO'in ilave edilmesinin hibrit filmlerin elektriksel iletkenliğini arttırdıklarını göstermişlerdir. Cu nanotel filmleri üzerine rGO tabakaları depozit ederek nanotel filmler arasındaki açık alanları tamamlayan transparan filmin, bir iletken ve oksidasyon direnç tabakası olarak davrandığını ve zararlı şartlardan nanotel filmleri koruduğunu ileri sürmüşlerdir. Çalışmalarında elde ettikleri Cu NW ve rGO hibrit filmlerini döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi ile sentezlemişler, poli-metilmetakrilat üzerine kaplayarak poli-metilmetakrilatın asetonitril ile aşındırılması sonucunda cam üzerinde rGO/Cu nanotel

filmi oluşturmuşlar ve elde bu hibrit materyali bir geçirgen elektrot olarak kullanmışlardır.

Wang ve arkadaşları (2009) *"Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries"* başlıklı çalışmalarında Li bataryalarda grafen yaprak elektrodun elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmalarında $LiPF_6$ çözeltisinde grafit ve grafen elektrotların dönüşümlü voltamogramlarını karşılaştırmışlardır. Bu voltamogramlarda grafen yaprak elektrot grafite göre daha yüksek spesifik katodik akım göstermiştir.

Tian ve arkadaşları (2012) *"One-pot green hydrothermal synthesis of CuO–Cu_2O–Cu nanorod-decorated reduced graphene oxide composites and their application in photocurrent generation"* başlıklı çalışmalarında CuO-Cu_2O-Cu nanoçubukları ile dekore edilmiş indirgenmiş grafen oksitin tek basamaklı hidrotermal sentezini hızlı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Kompozitlerin oluşumu ekstra indirgeyici ajanlar olmaksızın 180°C'de 3 saat süresince GO ve $Cu(OAc)_2$ çözelti karışımının direkt hidrotermal ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozitin beyaz ışık görünür spektrum bölgesinde fotoakım ölçümlerini incelemişlerdir.

Kwon ve arkadaşları (2014) *"Fluoropolymer-assisted graphene electrode for organic light-emitting diodes"* başlıklı çalışmlarında organik ışık yayan diyotlar (OLED) için alternatif bir anot olarak polimer (poli [metil metakrilat] (PMMA) ve florpolimerleri (CYTOP)) destekli grafen elektrotlar elde etmişleridir. CYTOP destekli grafen (CYTOP-G) tabaka direncinin (200 Ω/sq) PMMA destekli grafen (PMMA-G) tabakanın direncinden (300 Ω/sq) daha düşük olduğu görülmüştür. Geçirgenlik değeri CYTOP-G yüzeye kıyasla PMMA-G yüzeyde %85 daha yüksek çıkmıştır. CYTOP-G, PMMA-G yüzeye göre UV-O_3'de daha yüksek tölerans göstermiş, X-ray fotoemisyon ve Raman spektroskopi verilerinde ise florün yüksek elekronegatifliğinden dolayı p-tipi yarı iletkenlik gösteren yüzeylerde C-F bağlarının varlığı görülmüştür. CYTOP-G tabanlı OLED voltajı (4,2 V) indiyum kalay oksit (İTO) tabanlı OLED'lerinkinden (4,5 eV) daha düşüktür. Ayrıca grafen tabanlı OLED'ler ile ITO tabanlı OLED'lerin lüminesans oranlarını kıyaslandıklarında CYTOP-G için %104, PMMA-G için %97 olarak hesaplamışlardır. Sonuç olarak grafen tabanlı OLED'lerin ITO tabanlı OLED'lerin yerini alacağını ileri sürmüşlerdir.

Li ve arkadaşları (2014) *"A facile one-step electrochemical synthesis of graphene/NiO nanocomposites as efficient electrocatalyst for glucose and methanol"* başlıklı çalışmalarında GC yüzeyde tek adımda elektrokimyasal olarak graphene/NiO nanokompozit sentezlemişlerdir. GO süspansiyonu GC yüzeye damlatırak kurtulduktan sonra elde edilen GO/GC elektrot 10 mM $Ni(NO_3)_2$ içeren pH 4,0 asetat tamponunda. -1,2/0 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 20 döngü potansiyel tarama ile tek adımda grafen/NiO nanokompozit elde etmişlerdir. Geniş bir yüzey alanına sahip ve yüksek elektron transfer özelliği gösteren bu kompozitin elektrokatilik özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar nanokompozit tabanlı sensörün glukoz ve metanole karşı yüksek ve hızlı bir hassasiyet gösterdiğini kanıtlamıştır. Böylece yiyecek endüstrisi biyolojik yakıt hücreleri ve medikal uygulamalarda bu sensörlerin umut var edeceğini ileri sürmüşlerdir.

Penu ve arkadaşları (2015) *"Graphene and gold nanoparticles based reagentless biodevice for phenolic endocrine disruptors monitoring"* başlıklı çalışmalarında su örneklerinde fenol ve fenolik endokrin bozucuların izlenmesi ve tayini için kullanımı kolay bir biyoaygıt geliştirmeyi amaçlamışlardır. 33,19 nm büyüklüğündeki altın kristalleri ve büyüme yönelimi ile polikristal altın nanoyapılı tabakaları elde ederek modifiye elektrot yüzeylerinin fiziksel karakterizasyonu için X-ışınları kırınım spektroskopisi tekniği, modifiye yüzeylerin yük taransfer özelliklerinin incelenmesi için ise CV tekniği kullanmışlardır. ITO yüzeyde altın naopartikül, indirgenmiş grafen oksit ve trozinazın modifiye edilmesiyle elde edilen Tyr-rGO-GNP-ITO elektrodun fenol ve oktilfenolün tayininde (fenol için $7{,}2x10^{-8}$ $molL^{-1}$ ve oktilfenol için $4{,}8x10^{-7}$ $molL^{-1}$) bir rekabete sebep olduğunu görmüşlerdir. Fenol için elektrodun hassasiyeti 416 nA/µmol, oktilfenol için 155 nA/µmol olduğunu tespit ettikten sonra Km/app and I_{max}/Km app oranlarını hesaplayarak fenolik bileşiklerin para konumda olduğunu ve trozinazın katalitik verimliliğine bağlı olduğunu göstermişlerdir. Elde ettikleri biyoaygıtın %87±8 ve %94±11 arasında geri kazınımı ile potansiyel bir uygulama olacağını ileri sürmüşlerdir.

Uddin ve arkadaşları (2015) *"Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid"* başlıklı çalışmalarında indirgenmiş grafen oksit-gümüş yüklü (Ag)-çinko oksit (ZnO) hibrit yapıyı kimyasal olarak sentezleyip asetilen (C_2H_2) tipi bir gaz sensör tasarlamışlardır. Morfolojik karakterzasyonları yapıldığında ZnO ve Ag nanopartikül karışımı ince tabakadan oluşan

indirgenmiş grafen oksit yüzey üzerine oldukça iyi dağıldığı görülmüştür. Optimum sıcaklıkta (150 ^{o}C) ağırlıkça %3 Ag yüklü ZnO-rGO hibrit yapı 100 ppm gaz konsantrasyonu için 21,2 yanıt değeri ile asetilen gazını tayin edebilmişlerdir. Elde edilen sensör düşük tayin limiti (1 ppm), hızlı yanıt (25 s), hızlı yenilenme zamanı (80 s) ve iyi tekrarlanabilirlik göstermiştir. Deneysel sonuçlar sentezlenen hibrit yapı bağıl neme bağlı olarak %31'e kadar hassasiyet göstermiş üzerindeki değerlerde ise önemli ölçüde bozulmuştur.

Yao ve Xue (2015) *"Impedance analysis of quartz crystal microbalance humidity sensorsbased on nanodiamond/graphene oxide nanocomposite film"* başlıklı çalışmalarında çeşitli ağırlık oranlarında nano elmas (DND)/grafen oksit (GO) nanokompozitleri hazırlamışlardır. Tepki hassasiyeti, nem histerezisi, dinamik cevap ve geri kazanımı içeren bu nanokompozit sensörlerin nem duyarlılık özlelliklerini impedans analiz tekniği ile çalışmış ve kuvars kristal mikroterazi tekniği ile taramışlardır. DND/GO nanokompozitin yüksek nem tepki hassasiyeti, logaritmik liner tepki, hızlı cevap/geri kazanım ve küçük nem histerizisi gösterdiğini görülmüşlerdir. Sensörün kalite faktörü ve nem tepki hassasiyeti üzerinde nanakompozitteki DND içeriğinin etkisini inceledikleri nde nanokompozitteki DND içeriğinin artırılmasıyla tepki hassasiyetinin arttığını, sensörün kalitesinin ise azaldığını görmüşlerdir. Böylece kalite faktörü ve hassasiyet dengesi için nanokompozitteki DND içeriğinin uygun seçilmesinin önemini vurgulamışlardır. Çalışmalarında DND/GO nanokompoziti kuvars kristal mikroterazi tekniği ile tarayarak nem hassasiyeti için umut vaad eden bir materyal elde etmişlerdir.

Zaid ve arkadaşları (2014) *"Reduction of graphene oxide nanosheets by natural beta carotene and its potential use as supercapacitor electrode"* başlıklı çalışmalarında oksijen tutucu özelliğinden dolayı grafenoksitin indirgenmesi için doğal β-karoten kullanmışlardır. 10 mM β-karoten ile grafenoksitin tam olarak indirgenmesi 16 saat sürmüş ve bir indirgenme mekanizması öne sürülmüştür. Spektroskopik olarak karakterize edildikten sonra elektrokimyasal testler uygulanmış ve β-karoten ile indirgenmiş GO'in (10 mV/s'de 142 F/g; Na_2SO_4 içinde 1 A/g'de 149 F/g; 1000 döngüde %89 sabit döngü ile) şarj depolama özelliği gösterdiği görülmüştür. Sonuçlar β-karoten ile indirgenmiş grafen oksitin süper kapasitör elektrot için uygun olduğunu göstermiştir.

Zhang ve arkadaşları (2014) *"Structure effect on graphene-modified enzyme electrode glucose sensors"* başlıklı çalışmalarında indirgenmiş grafen oksit ile modifiye edilen glukoz oksidaz enzim elektrot yapısının etkisi incelemişlerdir. Farklı kusur yoğunluğu, katmanlar ve oksijen konsantrasyonu ile rGO tabakaları modifiye enzim elektrot için seçmiş ve rGO'te bulunan çok sayıda kusur glukoz oksidazın absorpsiyonunu kolaylaştırdığından tüm modifiye enzim elektrotların glukoza karşı yüksek performans mükemmel elektrokatalitik aktivite sergilediğini göstermişlerdir. Düşük oksijen konsantrasyonunda indirgenmiş GO tabakalar modifiye-rGO elektrot yüzeyinde doğrudan elektron transferi sağlarken yüksek oksijen konsantrasyonunda modifiye-rGO elektrodun yüzeyinde doğrudan elektron transferi yerine H_2O_2 indirgenmesi meydana getirmiştir. Böylece rGO, H_2O_2 indirgenmesinin çalışma modeli altında enzim elektroda modifiye edildiğinde glukoz oksidazın absorpsiyonundaki artık oksijen, fonksiyonel gruplarının sayısının artmasına sebep olmuş ve biyosensörün affinite ve hassasiyeti artırmıştır.

2.3 Metal Sensör

Ding ve arkadaşları (2015) "*High Sensitive Sensor Fabricated by Reduced Graphene Oxide/Polyvinyl Butyral Nanofibers for Detecting Cu (II) in Water"* başlıklı çalışmalarında fonksiyonel materyal olarak grafen oksit (GO) matriks olarak polivinil butiral (PVB) kullanarak elektro spin tekniği ile grafen oksit (GO)/polivinil bütüral (PVB) nanolif elde etmişlerdir. Camsı karbon elektrot üzerindeki GO/PVB nanolif grafen oksitin elektrokimyasal indirgenmesiyle indirgenmiş grafen oksit (rGO)/PVB) nanoliflere dönüşmüştür. GO/PVB nanolif yapısı ve morfolojisini taramalı elektron mikroskobu, geçirimli elektron mikroskobu, Fourier dönüşümlü infrared spektrokopisi ile karakterize etmişlerdir. RGO/PVB modifiye edilmiş Camsı karbon elektrodu sudaki Cu(II)'in tayini için elektrokimyasal sensör olarak kullanmışlardır. rGO/PVB/camsı karbon elektrodun 0,06-2,2 μM aralık, 4,10 nM (S/N=3) tayin limit ve 103,51 $\mu A.\mu M^{-1}.cm^{-2}$ hassasiyet gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Gupta ve arkadaşları 2013 *"A novel sensitive Cu(II) and Cd(II) nanosensor platform: Grapheneoxide terminated p-aminophenyl modified glassy carbon surface"* başlıklı çalışmalarında GO temelli GC elektrot hazırlamışlardır. Bu amaçla ilk olarak p-nitrofenil (NP) ile modifiye edilmiş GC elektrot (NP/GC) tetrafloroboratdiazonyum tuzunun elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle hazırlanmıştır. NP/GC elektrodun

hazırlanmasından sonra negatif potansiyelde nitro gruplarını amine indirgemişlerdir. p-Aminofenil (AP) modifiye edilmiş GC elektrodu (AP/GC) 1-etil-3 (3- (dimethlyamino) propil) -carbodiimide içeren grafen oksit çözeltisi içine daldırarak GO/AP/GC elektrot elde etmişlerdir. NP/GC, AP/GC ve GO/AP/GC elektrotları 0,1 M KCI'de hazırlanan 1,0 mM potasyum ferrisiyanid çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak karakterize etmişlerdir. Ayrıca GO ve GO/AP/GC yüzeylerini geçirimli elektron mikroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve atomik forcemicroscopy ile karakterize etmişlerdir. GO/AP/GC elektrodu adsorptif sıyırma voltametri tekniği ile Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının analizi için kullanmışlardır. Doğrusal aralık ve tayin limitini Cd(II) için $1{,}0x10^{-11}$-$5{,}0x1{,}0^{-10}$ Cu(II) için $3{,}3x10^{-12}$ M (S/N=3) olarak rapor etmişlerdir.

Huang ve arkadaşları (2013) *"A molecular beacon and graphene oxide-based fluorescent biosensor for Cu^{+2} detection"* başlıklı çalışmalarında grafen oksit (GO) ve moleküler işaretler kullanılarak çözeltide Cu(II)'nin doğrudan tayini için bir 'turn-on' floresan strateji geliştirmişlerdir. moleküler işaretler tek sarmallı DNA ve floresan kaynağı taşıdığı için GO dikkat çekici fiziksel özellikleriyle tercih edilmişlerdir. Cu(II)'nin varlığı, GO sayesinde açığa çıkan ve kısa parçaları azaltan moleküler işaretlerin floresan geri kazanımına yol açmasıyla anlaşılmıştır. Önerdikleri stratejinin tayin limitinin (50 nM) pratik uygulamalar için yeterince uygun olduğunu ve diğer metal iyonları içeren numunelerin testlerinde yüksek seçicilik gösterdiğini rapor etmişlerdir. İçme suları için metdoun uygulaması başarıyla sonuçlanmıştır.

Jiang ve arkadaşları (2015) "*Adsorption behavior of copper ions from aqueous solution onto graphene oxide–CdS composite"*başlıklı çalışmalarında Grafen oksit (GO) –CdS kompozitinin sentezi sürecinde karışıma etilendiaminin (en) eklenmesi metoduyla ((GO/CdS(en)) kompozitini elde etmişlerdir. Kompozitin özellikleri fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, X-ışınları kırınım spektroskopisi, geçirimli elektron mikroskobu Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve N_2 fiziksel adsorpsiyonu incelenmiştir. GO/CdS(en) kompozitin adsorpsiyon kapasitesini çözeltiden bakır iyonlarının ayrılmasıyla değerlendirmişlerdir. Bakır iyonlarının ayrılması üzerine etki zamanı, absorbant miktarı ve başlangıç pH'ı gibi çeşitli faktörlerin etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlar GO/CdS(en) kompozitin Cu(II) iyonları için mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesi ve iyi bir kimyasal kararlıklık göstermiştir. Optimum şartlarda bakır iyonlarının adsorbe olma oranı %90'lara ulaştığını rapor etmişlerdir. Adsorpsiyon

izotermlerini hem Langmuir hem de Freundlich metoduyla incelemişler ve adsorpsiyon için Langmuir metodunun daha iyi tanımlandığını rapor etmişlerdir. Termodinamik parametreler incelediğinde GO/CdS(en) kompozitin Cu(II) iyonları için endotermik ve kendiliğinden adsorpsiyon sağladığını ileri sürmüşlerdir.

Muralikrishna ve arkadaşları (2014) *"In situ reduction and functionalization of graphene oxide with L-cysteine for simultaneous electrochemical determination of cadmium(II), lead(II), copper(II), and mercury(II) ions"* başlıklı çalışmalarında karbon tabakaların bazal düzlem ve kenarlarında L-sistein (L-cys-rGO) ile grafen oksitin fonksiyonlanması ve indirgenmesini incelemişlerdir. L-cys-rGO, X-ışını kırınım spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, azaltılmış kızılötesi spektroskopisi ve Raman spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Yüzey morfolojilerini ise taramalı elektron mikroskobu ve geçirimli elektron mikroskobu ile karakterize etmişlerdir. Daha sonra L-cys-rGO'i Cd(II), Pb(II), Cu(II) ve Hg(II) gibi çevreye zararlı metal iyonlarının eş zamanlı elektrokimyasal tayininde kullanmışlardır. Bu metal iyonları için tayin limitlerini sırasıyla 0,366, 0,416, 0,261 ve 1,113 μg L^{-1} olarak rapor etmişlerdir. Cd(II), Cu(II) ve Hg(II) için elde edilen doğrusal aralık 0,4-2,0 μM, Pb(II) için 0,4-1,2 μM, tayin limitleri ise Dünya Sağlık Örgütünün tayin limiti değerlerinden çok daha düşük çıkmıştır. Geliştirdikleri protokolü metal iyonların tayini için başarıyla uygulmış ve elde edilen sonuçları atomik absorpsiyon spektroskopisi ile de doğrulamışlardır.

Pourjavid ve arkadaşları (2014) *"Use of 2-(tert-butoxy)-N-(3-carbamothioylphenyl)acetamide and graphene oxide for separation and preconcentration of Fe(III), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) ions in different samples"* başlıklı çalışmalarında atomik absorpsiyon spektroskopisi tayinlerinden önce katı faz özümleme maddesi olarak grafen oksit (GO) ile paketlenmiş bir kolon kullanılarak Fe(III), Ni(ll), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının çoklu element zenginleştirilmesi için basit ve seçici bir metot geliştirmişlerdir. Metotları, şelatlayıcı ajan olarak 2-(tert-butoksi)-N-(3-carbamothioylphenyl) asetamid kullanılmasıyla sentezlenen GO üzerinde Fe(III), Ni(ll), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının sorpsiyosuna dayanmaktadır. Ekstraksiyon ve kompleks oluşumu ile ilgili bazı parametreler optimize etmiş ve optimum şartlarda (pH 6,0; akış hızı 9 mL/dk) metal iyonlarını kolana vererek HNO_3 (5 mL, 3,0 mol/L) ile yıkamışlardır. Zenginleştirme faktörünü 250 olarak hesaplamışlar ve analit iyonlarının tayin limitlerini 0,11 ng/mL (Ni^{+2}) -0,63 ng/mL (Cu^{+2}) arasında bulmuşlardır. GO ile

doldurulmuş kolon alkali, alkali toprak, geçiş ve ağır metal iyonlarını içeren metal iyonlarının ayrılması için yeterli olduğunu rapor etmişlerdir.

Wang ve arkadaşları (2014) *"Fabrication of an effective electrochemical platform based on graphene and AuNPs for high sensitive detection of trace* Cu^{2+}*"* başlıklı çalışmalarında eser Cu(II)'nin anodik sıyırma analizi ile tayini için grafen(G) ve altın nanopartikül tabanlı bir elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir. Au-GR/GC yüzey, GC yüzey üzerindeki grafen oksitin elektrokiyasal indirgenmesi ve elektroforetik birikmesiyle elde edilen GR/GC yüzeyde altın nanopartiküllerin elektrokimyasal birikmesiyle oluşmuştur. Kimyasal olarak modifiye edilen elektrotların elektrokimyasal performansları, yapıları ve morfolojilerini taramalı elektron mikroskopi, atomik kuvvek mikroskopi, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Diferansiyel puls voltametri tekniğini birikim sürecinde eser Cu(II)'nin tayini değerlendirmek için kullanmışlardır. Optimum şartlar altında Au-G/GC yüzeyin, Cu(II) konsantrasyonlarının artıtılmasıyla sıyırma pik akımları doğrusal olarak artırdığını ve mükemmel bir cevap sergilediğini rapor etmişlerdir.

Wang ve arkadaşları (2014) *"Graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of copper(II) ions"* başlıklı çalışmalarında grafen kuantum noktaların (GQDs) boyutun değiştirilmesiyle optik özelliklerinin değişmesinden yola çıkarak yeniden oksidasyonlanmış grafen oksit kullanarak hidrotermal metoduyla kararlı mavi floresan GQDs hazırlamışlardır. Bu sensörü Cu(II) iyonlarının doğrudan tayini için kullanmış ve sulu çözeltilerden diğer metal iyonlarına kıyasla Cu(II) iyonları için sıradışı yüksek hassasiyet ve seçicilik gösterdiğini belirtmişlerdir. Floresan yoğunluğunun Cu(II) iyonlarının konsantrasyonları ile ters orantılı, kalibrasyon eğrisinin 0-15 M aralıkta lineer ve tayin limitinin 0,226 M olduğunu rapor etmişlerdir. Sonuçları değerlendirdiklerinde floresan duyarlılık platformu olarak GQDs'ların biyomedikal ve çevre uygulamaları için seçici, içme suyu ve çevresel su numulerinde Cu(II) tayini için yeteri kadar hassas olduğunu ileri sürmüşlerdir

Xing ve arkadaşları (2015) *"*NH_2*-rich polymer/graphene oxide use as a novel adsorbent for removal of Cu(II) from aqueous solution"* başlıklı çalışmalarında grafen oksit (GO), yüksek yoğunluklu amin grubuna sahip suda çözülebilen poli (alilamin hidroklorit) (PAH) ile çapraz bağlanarak PAH-GO kompozitini elde etmişlerdir. Bu kompoziti sulu çözeltilerinden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanmışlardır.

PAH-GO kompozitinin fiziko-kimyasal özelliklerini termogravimetrik analiz ve geçirimli elektron mikroskobu ile incelemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmalarında ise adsorpsiyonun iyonik şiddetten çok pH ve sıcaklığa bağlı olduğunu ve 349,03 mg/g değeriyle şu ana kadar verilen çalışmalara kıyasla çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde etmeyi başarmışlardır. Üçlü sistem için rekabetçi adsorpsiyon çalışmaları Cu(II) için PAH-GO kompozitin adsorpsiyonunun Ni(II) ve Cd(II)'a tercihen daha çok olduğunu göstermiştir. Termodinamik parametreler de adsorpsiyonun endotermik ve eş zamanlı olduğunu göstermiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermini uygun adsorpsiyon işlemi olarak uygulamışlardır. Adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları PAH-GO kompozitinin yeniden kullanılabilir olduğu göstermiştir. Böylece elde ettikleri sonuçlara dayanarak PAH-GO kompozitinin sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının ayrılması için etkili bir potansiyel bir adsorban olduğunu rapor etmişlerdir.

3 MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması; karbon nanoyapılardan grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksitin (rGO) sentezini ve karakterizasyonunu, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit modifiye camsı karbon elektrot yüzeylerinin (sırasıyla GO/GC) ve rGO/GC) hazırlanmasını ve hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonunu, hazırlanan yüzeylerin $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $CuCI_2$, $Cu(SO_4).5H_2O$ tuzlardaki Cu(II) iyonlarının elektrokimyasal tayini için uygulanabilirliliğinin incelenmesini içermektedir. Bu amaçla araştırma süresince uygulanan materyal ve yöntem aşağıda detayları ile verilmiştir.

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ilgili firmalardan temin edilmiş, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan temin edildikleri şekilde kullanılmışlardır.

Grafit tozu (Aldrich,<150 µm, 99.99%)

Sülfürik asit (H_2SO_4) (Merck, %98,0),

Potasyum permanganat ($KMnO_4$) (Kimetsan, pure)

Hidrazin hidrat (N_2H_4) (Sigma–Aldrich, %50-60)

Hidrojen peroksit (H_2O_2) (Merck,%35)

Asetonitril (CH_3CN) (JT-Baker, min %99,8)

Sodyum hidroksit (NaOH) (Merck, pure)

Borik asit (H_3BO_3) (Merck, %99,5-100,5)

Fosforik asit(H_3PO_4) (Merck, %85,0)

Asetik asit (CH_3COOH) (Riedel, %100,0)

Hidroklorik asit (HCI) (Merck, %37,0)

Sodyum asetat (CH_3COONa) (AppliChem, %99,0)

Potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) (Riedel-deHaën, %98,0-100,5)

Di sodyum monohidrojen fosfat dodekahidrat ($Na_2HPO_4.12H_2O$) (Carl Roth GmbH, ≥%99,0)

Potasyum klorür (KCI) (Riedel, %99,0-100,5)

Potasyum ferrisiyanür ($K_3[Fe(CN)_6]$) (Merck, ≥%99,0)

Potasyum ferrosiyanür ($K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$) (Sigma–Aldrich, %99,9)

Ferrosen ($C_{10}H_{10}Fe$) (Aldrich, %98)

Tetrabütilamonyum tetrafloroborat $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(BF_4)$ (Sigma-Aldrich,%99)

Bakır (II) sülfat pentahidrat (CuSO4.5H2O) (Sigma-Aldrich,%99)

Bakır (II) nitrat trihidrat($Cu(NO_3)_2.3H_2O$) (Sigma-Aldrich, %98)

Bakır (II) klorur($CuCI_2$) (Sigma-Aldrich, pure)

Çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) (Sigma-Aldrich, %98)

Kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$) (Sigma-Aldrich, pure)

Kadmiyum nitrat ($Cd(NO_3)_2.4\,H_2O$) (Sigma-Aldrich, %98)

Kobalt nitrat ($Co(NO_3)_2.6\,H_2O$) (Sigma-Aldrich, %98)

Demir (III) nitrat ($Fe(NO_3)_3.9\,H_2O$) (Sigma-Aldrich, %98)

Mangan nitrat ($Mn(NO_3)_24\,H_2O$) (Sigma-Aldrich, %98)

Yukarıda sıralanan kimyasal maddelerin yanı sıra pH metrenin kalibrasyonunda pH'ı 4,0; 7,0 ve 10,0 olan ticari tampon çözeltiler (WTW) kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuarı ve Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuarında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen maddelerin ve hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonu Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi ve Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. Çalışma sürecince kullanılan cihazlar ve malzemeler aşağıda sıralanmıştır.

GO ve rGO sentez işlemleri için;

- ELGA marka deiyonize su cihazı,
- IKA RCT classic manyetik karıştırıcı,

• CR4000R Refrigerated santrifüj,

• WiseVen marka ETUV kullanılmıştır.

Sentezlenen GO ve rGO'nin karakterizasyon işlemleri için;

• Brukier marka Vertex 70 model Fourier transform infrared spektroskopisi

• SEM-ZEISS LS-10 Taramalı elektron mikroskobu,

• BRUKER D8 ADVANCE X-ışınları kırınım spektroskopisi

• SHIMADZU TG DTA 60 Termo gravimetrik - diferansiyel termal analiz cihazı kullanılmıştır.

Yüzey hazırlama, elektrokimyasal karakterizasyon ve elektrokimyasal uygulama deneylerinde dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls votametrisi, karedalga voltametrisi, açık devre potansiyeli, ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerinin uygulanması amacıyla;

• Gamry Reference 600 ve Series G 750 potantiyostat/galvanostat/ZRA cihazları kullanılmıştır.

• Deneysel tüm veriler Origin8.0 programında çizilmiş, böylece veriler arası karlışlaştırmalar yapılabilmiştir.

Hücre sistemi olarak; çalışma, referans ve karşıt elektrodu bünyesinde bulunduran üç elektrotlu Bioanalytical System (BAS) C3 hücre sistemi kullanılmıştır. BAS hücre sisteminin özelliği sayesinde deneyler esnasında adsorpsiyonu engellemek ve oksijeni uzaklaştırarak inert bir ortam sağlamak için %99,99 saflıkta Argon gazının geçirilmesi otomatik olarak yapılabilmiştir. C3 hücre sisteminde; BAS Model MF–2012 camsı karbon (GC) çalışma elektrodu, platin tel (Pt tel) yardımcı elektrot, $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ (BAS model MF–2052) sulu ortam referans elektrot, susuz ortamlarda ise içerisinde CH_3CN'de 0,010 M $AgNO_3$ ve 100 mM TBATFB olacak şekilde hazırlanmış dolgu çözeltisiyle doldurulmuş Ag/Ag^+ elektrotları (BAS model MF–2062) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Elektrot yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobik özelliklerindeki değişimleri belirlemek amacıyla; KSV–CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Çalışma boyunca tüm tartım işlemleri; AND GR Analytical Balance marka tartı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çözeltilerin karıştırılması, grafen ile grafen oksit gibi su içerisinde dispers halinde dağılan maddelerin homojen hale getirilmesi ve elektrotların temizlenmesi için; BANDELIN marka RK 100 model sonikatör kullanılmıştır.

pH ölçümleri ise; JENWAY 3010 model pH metre ile yapılmıştır.

Çalışması süresince kullanılan cihazların kalibrasyonu periyodik aralıklarla yapılmıştır.

3.3 Grafen Oksit Sentezi

Literatüre paralel olarak grafenin grafitten sentezi, Hummers metodu (Marcano ve ark 2010) baz alınarak küçük değişikliklerle gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirmek amacıyla; 69 mL H_2SO_4 ve 3,0 g grafit tozu oda sıcaklığında karıştırılarak 0^oC buz banyosuna alınmış ve karışıma 9,0 g $KMnO_4$ yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 30-35^oC'ye çıkarılarak 30 dakika karıştırılmış ve üzerine ani sıcaklık artışını önlemek amacıyla 138,0 mL ultra saf su yavaş yavaş ilave edilmiştir. Daha sonra sıcaklık 95-98^oC arasında sabitlenerek 15 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Kahverengi çözelti oda sıcaklığına soğutularak üzerine 420,0 mL ultra saf su ve %30'luk 3,0 mL H_2O_2 eklenerek reaksiyon sonlanmış (uçuk sarı), oda sıcaklığında 5000 rpm'de santrifüjlenmiş ve nötr hale getirmek için ultra saf su ile defalarca yıkanarak (sarıdan pekmezimsi parlak kahverengi) 50 ^oC'de 24 saat süre ile kurutulmuştur. Elde edilen GO plakalar halinde saat camından alınarak kullanıma ve karakterizasyona hazır hale getirilmiştir.

3.4 İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

Grafenin kimyasal yoldan hazırlanması diğer yöntemlere göre daha fazla miktarda üretim imkanı sunmaktadır. Hummers metoduyla sentezlenen grafen oksit tabakalar hidrazin veya hidrokinon gibi bir indirgeyici ile etkileştirildiğinde üzerinde bulunan fonksiyonel grupların indirgenmesi sağlanabilmektedir (Wang ve ark 2012). Buradan yola çıkarak sentezlenen GO plakalardan 0,1 g alınarak 100 mL ultra saf su içinde 2 saat sonike edilmiş ardından hidrazin (hidrazin:GO=1:8) ilave edilerek meydana gelen siyah süspansiyon 95^0C'de 15 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen siyah ürün 50^oC'de 24 saat kurutulduktan sonra karakterizasyona ve kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.5 Grafit Tozu, GO ve rGO Karakterizasyonu

Hummers metodu ile sentezlenen GO ve rGO ile grafit tozunun karakterizsayon çalışmaları için Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ternogravimetrik analiz (TGA) teknikleri aşağıdaki şartlarda hazırlanarak yapılmıştır.

FTIR analizlerinde; grafit tozu, GO ve rGO için 450-3450 cm^{-1} dalga boyundaki FTIR-ATR spektrumları alınmıştır.

XRD analizlerinde; grafit tozu, GO ve rGO yapıları üzerine X-ışınları gönderilerek kristal yapıda bulunan tabakalara çarpan X-ışınlarının düzenli kristal tabakalar arasında kırınıma uğramasıyla λ=0,154049 nm dalga boyunda CuK_{α} ışığı kullanılarak 0,05 derece/dakika tarama hızında elde edilen kırınım spektrumlarındaki farklı şiddet ve genişliklerdeki çeşitli piklere ait 2θ değerleri grafiğe geçirilmiştir.

TG-DTA analizlerinde; grafit tozu, GO ve rGO'dan 3-4 mg platin panlara yerleştirilerek, oksijen atmosferinde 100 mL/dakika gaz akışıyla 30-800 ^{o}C'de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütledeki değişimler ölçürek grafiğe geçirilmiştir.

SEM analizlerinde; grafit tozu, GO ve rGO için kaplama yapılmadan 1µm alana odaklanmış yüksek enerjili elektronlarla yüzeyler taranarak kristal büyümesi atomik oranlar ve kristal yapısı gibi özellikler hakkında bilgi edinilmiştir.

3.6 Çözelti Hazırlama

Elektrokimyasal karakterizasyon işlemlerinde ve uygulama çalışmalarında kullanılmak üzere;

• **Britton–Robinson (BR)** tampon çözeltisi hazırlanırken 2,29 mL saf asetik asit, 2,69 mL %85'lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp hacim saf su ile litreye tamamlanmış ve ortamın iyonik şiddetinin sabit tutulması amacıyla ortama konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde potasyum klorür eklenmiştir. Hazırlanan BR tampon çözeltisi üzerine uygun hacimlerde 0,2 M sodyum hidroksit ve 0,2 M hidroklorik asit ilave edilerek farklı pH değerlerine ayarlamalar yapılmıştır.

Elektrokimyasal karakterizasyon işlemlerinde ve sensör uygulamaları çalışmalarında kullanılmak üzere;

• **Grafen oksit (GO) süspansiyonu** 1 mg/mL olacak şekilde ultra saf suda sonike edilerek hazırlanmıştır.

• **İndirgenmiş grafen oksit (rGO) süspansiyonu** 1 mg/mL olacak şekilde ultra saf suda sonike edilerek hazırlanmıştır.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan elektrokimyasal karakterizasyonda kullanılmak üzere;

• **ferrosen çözeltisi** 1,0 mM olacak şekilde 100 mM TBATFB içeren CH_3CN çözeltisinde,

• **potasyum ferrisiyanür ($Fe(CN)_6^{3-}$) çözeltisi** 1,0 mM olacak şekilde pH'ı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile yapılan elektrokimyasal karakterizasyonda kullanılmak üzere;

• **potasyum ferri/ferrosiyanür çözeltisi** ($Fe(CN)_6^{3-}$/$Fe(CN)_6^{4-}$) kimyasallarının 1,0 mM olacak şekilde 100 mM KCl'de çözeltileri hazırlanmıştır.

Randless Sevcik eşitliği yardımıyla yüzeyin elektron transfer türünü belirlemek amacıyla;

• **potasyum ferrosiyanür ($Fe(CN)_6^{4-}$) çözeltisi** 6,0 mM olacak şekilde 100 mM KCl çözeltisinde,

• **rutenyum hegzaamin (III) klorür çözeltisi** 1,0 mM olacak şekilde 100 mM KCl çözeltisinde,

• **ferrosen çözeltisi** 1,6 mM olacak şekilde 100 mM KCl çözeltisinde hazırlanmıştır.

Hazırlanan yüzeye ait metal sensör uygulamaları çalışmalarında kullanılmak üzere;

• **$CuSO_4.5H_2O$ çözeltisi** 100 mM olacak şekilde pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisinde,

• **$Cu(NO_3)_2.3H_2O$ çözeltisi** 100 mM olacak şekilde pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisinde,

• **$CuCI_2$ çözeltisi** 100 mM olacak şekilde pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisinde,

Diferansiyel Puls Voltametrisi kullanılarak farklı metal iyonlarının Cu(II) tayinine girişim etkilerinin incelenmesi amacıyla;

• **$Zn(NO_3)_2.6H_20$ çözeltisi** 100 mM olacak şekilde pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisinde,

• **$Pb(NO_3)_2$ çözeltisi** 100 mM olacak şekilde pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisinde,

• **$Cd(NO_3)_2.4H_20$ çözeltisi** 100 mM olacak şekilde pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisinde,

• **$Co(NO_3)_2.6H_20$ çözeltisi** 100 mM olacak şekilde pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisinde,

• **$Fe(NO_3)_3.9H_20$ çözeltisi** 100 mM olacak şekilde pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisinde,

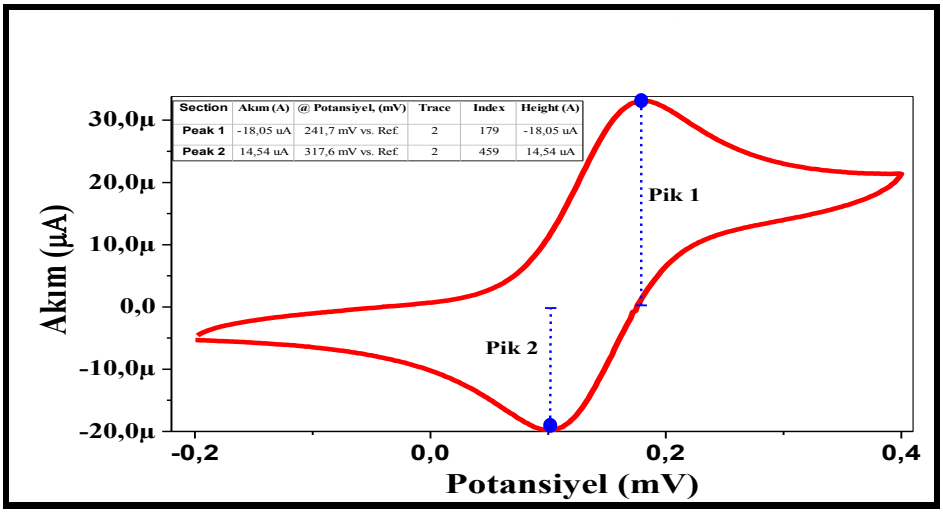
• **$Mn(NO_3)_24H_20$ çözeltisi** 100 mM olacak şekilde pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanmıştır.

3.7 Çalışmada Kullanılan Elektrot Yüzeyinin Temizlenmesi

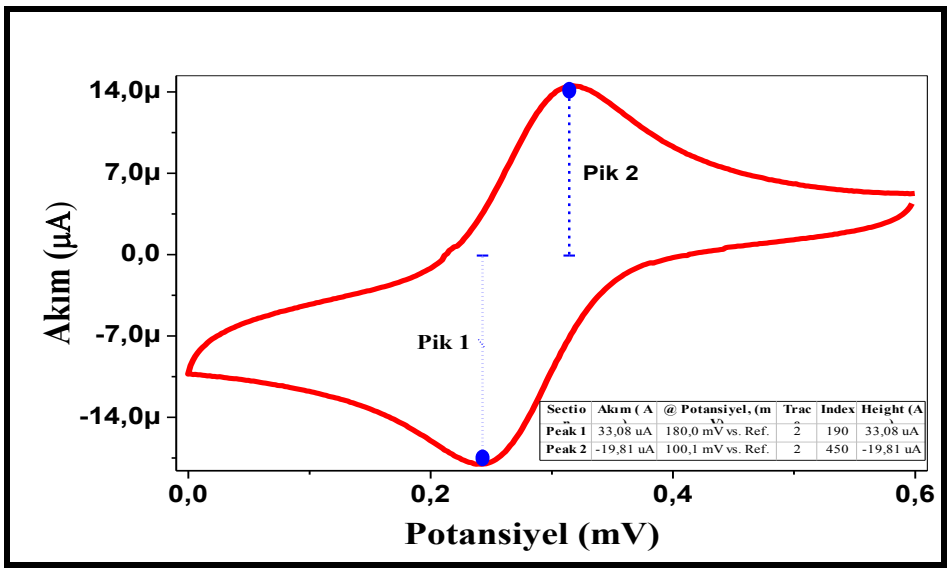
Elektron transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla elektrokimyasal analiz işlemlerden önce elektrotların temizlenmesi oldukça önemlidir. Çünkü elektrot yüzeyinin yeteri kadar temiz olmaması voltamogramlara ait pik akımında azalma ve pik potansiyelinde negatif ya da pozitif kaymalar meydana getirerek olumsuz sonuçlara sebep olabilmektedir bu nedenle bu çalışmada kullanılan camsı karbon (GC) elektrot yüzeyisaf su ile yıkandıktan sonra kadife yüzeye uygulanmış 0,05 ve 0,30 μm boyutuna sahip süspansiyon şeklindeki alümina tozları ile eşit sayıda dairesel hareketlerle parlak ve düzgün hale getirilmiş ve elektrot yüzeyindeki alümina tozları yüzeyin saf su ile yıkanmasıyla uzaklaştırıldıktan sonra yüzey saf suda 3 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyde kalması olası diğer safsızlıklar ise asetonitril ile 3 dakika sonikasyon işlemi uygulanarak uzaklaştırılmıştır. Yüzeyi temizlenmiş ve parlatılmış elektrot, elektroanalitik çalışmalar için hazır hale getirilmiştir.

Elektrot yüzeyinin temizliğinin kontrol edilebilmesi için yukarıda belirtilen prosedürlerle temizlenmiş GC elektrot yüzeyleri elektrokimyasal olarak ***(i)*** 100 mM TBATFB içeren CH_3CN'de hazırlanmış 1,0 mM ferrosen çözeltisinde -0,2/+0,4 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında ***(ii)*** pH'ı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1,0 mM $Fe(CN)_6^{3-}$ çözeltisinde +0,6/0,0 V potansiyel

aralığında, 100 mV/s tarama hızında sırasıyla Ag/Ag^{+} ve $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektrotlarına karşı dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize edilmiş ve redoks reaksiyonlarına ait piklerin potansiyel farkları değerlendirilmiştir. İlgili testlere ait voltamogramlar Şekil 3.1. ve 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Yalın GC elektrodun Ag/Ag+ referans elektroduna karşı ferrosen ile yüzey testi



Şekil 3.2 Yalın GC elektrodun $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroda karşı ferrisiyanür ile yüzey testi

Şekil 3.1. ve 3.2.'de verilen voltamogramlara ait pik potansiyelleri farkı (ΔEp) ferrosen ve ferrisiyanür çözeltileri için sırasıyla 75,9 mV ve 79,9 mV olarak ölçülmüştür. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için pik potansiyelleri farkının $59/n$ olması gerektiği göz önüne alındığında 75,9 mV ve 79,9 mV olarak ölçülmüş sonuçlar her iki redoks probunda temizlenmiş yalın GC elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak aktif olduğunu ve indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının olması gereken şekilde

meydana geldiğini dolayısıyla elektrot yüzeyinin yeteri kadar temiz olduğunu ve ilgili referans elektrotlarımızın sağlıklı çalıştığını göstermiştir. Yapılan işlemlerden sonra çalışma elektrodu olarak GC elektrot elektroanalitik ölçümler için hazır hale getirilmiştir.

3.8 Modifiye Elektrot Yüzeylerinin Hazırlanması

Bu çalışmada yalın GC yüzeyine her defasında 5,0 µL hacimde olmak üzere 2 kez 1 mg/mL hazırlanan GO veya rGO süspansiyonları damlatılmış ve her bir damlatma işleminin bir önceki damlanın oda sıcaklığında kurumasının ardından yapılmasına dikkat edilerek grafen oksit modifiye camsı karbon (GO/GC) ve indirgenmiş grafen oksit modifiye camsı karbon (rGO/GC) şeklinde tanımlanan yüzeyler hazırlanmıştır.

3.9 Yalın ve Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Bölüm 3.7. ve 3.8.'de anlatıldığı şekilde temizlenmiş ve modifiye edilmiş olan GC elektrot yüzeylerinin redoks problar varlığında dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, temas açısı ve taramalı elektron mikroskopisi teknikleri ile karakterizasyonları yapılmıştır.

Temizlenmiş yalın GC ve temizlenme sonrası modifiye edilmiş GC (GO/GC ve rGO/GC) elektrot yüzeylerini dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize etmek amacıyla ***(i)*** 100 mM TBATFB içeren CH_3CN'de hazırlanmış 1,0 mM ferrosen çözeltisinde, -0,2/+0,4 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, ***(ii)*** pH'ı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1,0 mM ferrisiyanür çözeltisinde, +0,6/0,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında sırasıyla Ag/Ag^+ ve $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektrotlarına karşı voltamogramlar kaydedilmiştir.

Bunun yanı sıra modifikasyon sonrası elde edilmiş yüzeyde GO ve rGO moleküllerinin GC elektrot yüzeyine bağlanma şekline dair fikirler yürütülebilmesi ve modifikasyon sonrası yüzeyde protonlanabilecek aktif bir grup olup olmadığını anlamak amacıyla da dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmış, bunun için GO/GC ve rGO/GC elektrotlarda +0,6/0,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, farklı pH'lardaki (1,0-11,0) BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1,0 mM ferrisiyanür çözeltisinin, $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı voltamogramları kaydedilmiştir.

Ayrıca GO ve rGO moleküllerinin elektrot yüzeyine transferi hakkında yorumlar yapılabilmesi amacıyla yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrotlarda, -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında, farklı tarama hızlarında (50-400 mV/s) ***(i)*** 100 mM KCI içeren 6,0 mM ferrosiyanür çözeltisinde ***(ii)*** 100 mM KCI içeren 1,6 mM ferrosen çözeltisinde ve ***(iii)*** 100 mM KCI içeren 1,0 mM rutenyum çözeltisinde $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramlar akım-tarama hızı verileri bakımından Randles-Sevcik eşitliği ile değerlendirilmiştir.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan elektrokimyasal karakterizasyona ek olarak yüzeyler elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile de karakterize edilmiş ve bu amaçla 75000-0,05 Hz frekans aralığında, 1,0 mM ferri/ferrosiyanür karışımı içeren 100 mM KCl çözeltisinde, $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı Nyquist eğrileri kaydedilmiştir.

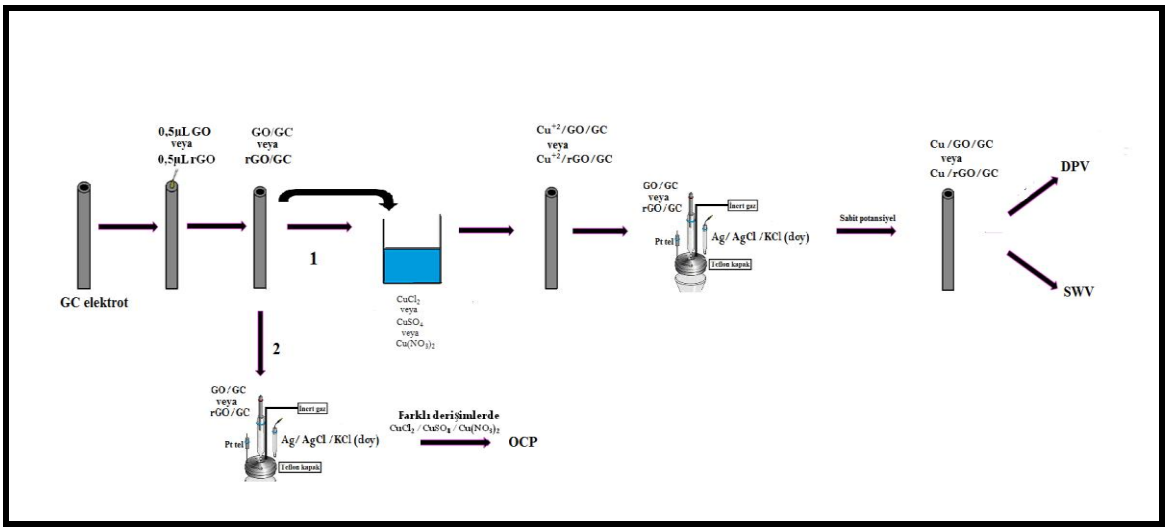
Yalın GC, GO/GC ve rGO/GC yüzeylerinin 1µm alanda karakteristik yapılarını incelemek için taramalı elektron mikroskopi görüntüleri alınmıştır.

Yüzeylerin hidrofobik mi hidrofilik mi olduğunun belirlenmesi için Yalın GC, GO/GC ve rGO/GC yüzeylerinin 1,5 µL su ile temas açıları ölçülmüştür. Veriler sağ ve sol açı değerlerinin ortalaması olarak 4 farklı ölçüm sonucunda elde edilmiş ve istatiksel hesaplamaları yapılarak değerlendirilmiştir.

3.10 Uygulama Çalışmaları

GO/GC ve rGO/GC elektrot yüzeylerine uygulama alanı bulabilmek amacıyla yüzeylerin Cu(II) iyonlarına karşı elektrokimyasal yanıtları incelenmiştir. Uygulamayı gerçekleştirebilmek amacıyla öncelikle metal çözeltisinin optimum pH değerinin belirlenmesinin uygun olduğu düşünülerek pH'ı 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 ve 11,0 olan BR tampon çözeltisinde 1,0 mM'lık $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ çözeltisi hazırlanmıştır. Optimum pH'ın belirlendiği ortamda GO/GC elektrot 5; 10; 15; 30; 60 ve 90 dakika süreyle bekletilerek sabit potansiyel uygulanmış ve ardından –0,3/+0,3 V potansiyel aralığında, 0,1 saniyede 2 kez 25 mV'luk puls uygulanarak diferansiyel puls voltametri (DPV) ile Cu(II) iyonlarına elektrokimyasal hassasiyetleri test edilmiştir. Optimum konsantrasyonu bulmak amacıyla belirlenen optimum pH'da ve sürede (pH 5,0; 5 dakika) farklı konsantrasyonlardaki ($1x10^{-1}$; $1x10^{-2}$; $1x10^{-3}$; $1x10^{-4}$; $1x10^{-6}$ ve $1x10^{-9}$ M) $CuNO_3.3H_2O$ çözeltileri hazırlanmış ve aynı şekilde Cu(II) iyonlarına duyarlılıkları incelenmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra farklı bakır

tuzlarının Cu(II) iyonunun elektrokimyasal tayinine etkilerini incelemek amacıyla 1,0 mM'lık $CuSO_4.5H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ ve $CuCI_2$ çözeltileri hazırlanarak elektrot yüzeylerinin optimum koşullarda BR tamponunda ***(i)*** -0,9 V'ta sabit potansiyel uygulanmasının ardından –0,3/+0,3 V potansiyel aralığında, 0,1 saniyede 2 kez 25 mV'luk puls uygulanmasıyla DPV, ***(ii)*** -0,9 V'ta sabit potansiyel uygulanmasının ardından 25 Hz'lik frekanslarla 15 saniyede iki kez 25 mV'luk puls uygulanmasıyla kare dalga voltametri (SWV) ***(iii)*** 5,0 mL pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisi bulunan hücreye farklı Cu(II) konsantrasyonlarının ilavesi sonucu $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı potansiyometrik ölçüm sonuçlarının open circuit potential (OCP) tekniği ile kaydedilmesiyle sonuçlar değerlendirilmiştir. Yapılan işlemler Şekil 3.3.'te şematize edilmiştir.



Şekil 3.3 Elektrot yüzeylerin hazırlanmasının şematik gösterimi

Optimum koşullar belirlendikten sonra modifiye yüzeylerin hava, su ve asetonitril ortamında kararlılığını test etmek amacıyla yüzeyler 60; 90; 120; 150; 180 dk hava, su ve asetonitril ortamında bekletilerek ferrosen testi uygulanmış, voltamogramlar değerlendirilmiştir.

Tekrarlanabilirlik çalışmalarının ilk uygulaması için GO/GC yüzey her defasında yeniden hazırlanarak optimum şartlarda alınan DPV sıyırma voltamogramları değerlendirilmiş ve varyasyon katsayısı hesaplanmıştır. İkinci uygulaması için ise GO/GC yüzeyi bir kez hazırlanmış ve optimum şartlarda DPV sıyrılma voltamogramı alındıktan sonra elektrot saf su ile yıkanmış tekrar Cu(II) çözeltisi ile muamele edilerek aynı koşullarda alınan DPV voltamogramları değerlendirilmiş ve varyasyon katsayısı hesaplanmıştır.

GO/GC yüzeyler optimum şartlarda hazırlanan $CuSO_4.5H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ ve $CuCI_2$ çözeltilerinde bekletildikten sonra tüm modifiye yüzeylerin 10 µm boyutta SEM görünteleri alınarak Cu(II) iyonlarının partikül mikroyapıları, oluşturduğu kümelenmenin boyutları ve yüzeydeki dağılımları incelenmiştir.

Tekrarlanabilirlik ve kararlılık çalışmalarının ardından farklı metallerin (Zn(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) ve Mn(II)) girişim etkilerini incelemek için ilk olarak ortamda konsantrasyonda 1,0 mM Cu(II) varken artan metal konsantrasyonlarının (1,0 mM–4,0 mM aralığında) Cu(II) iyonlarının elektrokimyasal cevabı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Daha sonra tüm ağır metallerin (Zn(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) ve Mn(II)) 1,0 mM konsantrasyonda birlikte bulunmaları durumunda Cu(II) tayinini etkisini inlemek için GO/GC elektrodun ortamda sabit miktarda (1,0 mM) Cu(II) varken, artan metal konsantrasyonlarının tekli etkileri optimum koşullarda DPV tekniği ile incelenmiştir.

4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

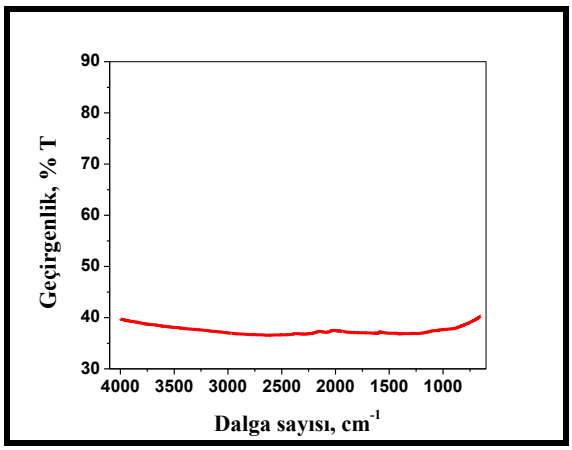
Bu tez çalışması 3 ana bölümden oluşmakta olup birinci bölüm; GO ve rGO sentezlerinin yapılarak karakterize edilmesine, ikinci bölüm; sentezlenen maddelerin elektrot yüzeylerine immobilize edilerek modifiye yüzeyler elde edilmesine, modifiye elektrot yüzeylerinin karakterize edilmesine ve yalın yüzeye ait sonuçlarla karşılaştırılmasına, üçüncü bölüm; modifiye elektrot yüzeylerinde elektrokimyasal olarak Cu(II) iyonu tayinine ve tasarlanan sensörün karakteristik özelliklerinin belirlenmesine dair çalışmaları içermektedir.

4.1 Hummers Metodu ile Sentezlenen GO ve rGO Karakterizasyonu

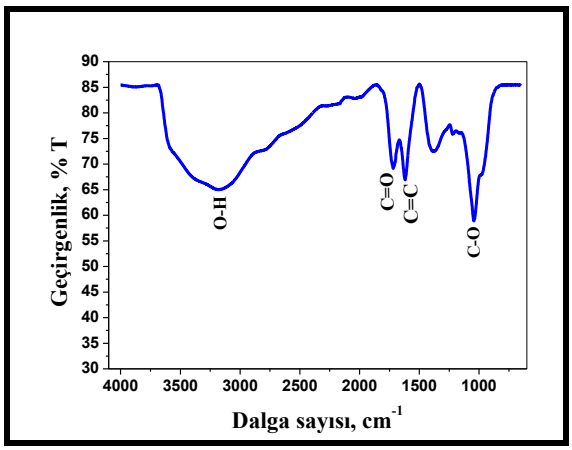
Hummers yöntemiyle (Hummers Jr ve Offeman 1958) grafit tozundan H_2SO_4 ve $KMnO_4$ gibi kuvvetli yükseltgeyiciler varlığında grafit oksit hazırlanmış ve sulu çözeltisinde ultrasonik banyoda tabakalarına ayrıştırılarak grafen okside çevrilmiştir. Grafen oksit sulu çözeltisi hazırlanarak hidrazin hidrat varlığında grafene indirgenmiştir. Çeşitli kaynaklarda da elde edilen ürün indirgenmiş grafen oksit (rGO) olarak adlandırılmaktadır (Fernandez-Merino ve ark 2010, Kaminska ve ark 2012, Pei ve Cheng 2012). Buradaki farklı adlandırmanın sebebi, mekanik ayrıştırma ve fiziksel yöntemlerden farklı olarak elde edilen ürünün bir miktar indirgenememiş oksijenli fonksiyonel grupları içermesidir. Fonksiyonel grupların varlığı grafenin elektron aktarım özelliklerini olumsuz etkilemesi yanında sulu çözeltide uzun süre (1 ay gibi) agrega olmadan kalması gibi yararları da beraberinde getirmektedir. Bu fonksiyonel grupların bir diğer artısı da özellikle +2 ve +3 gibi multivalent iyonlara karşı gösterdiği adsorpsiyon kabiliyetinden yararlanarak, bu iyonların ayrılması veya zenginleştirilmesi gibi analitik açıdan önemli uygulama alanlarına imkan sağlamasıdır. Bu çalışmada Hummers metodu ile sentezlenen GO ve rGO'in karakterizasyonları için Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Termo gravimetrik analiz (TGA) teknikleri kullanılmıştır.

4.1.1 FTIR Analizleri

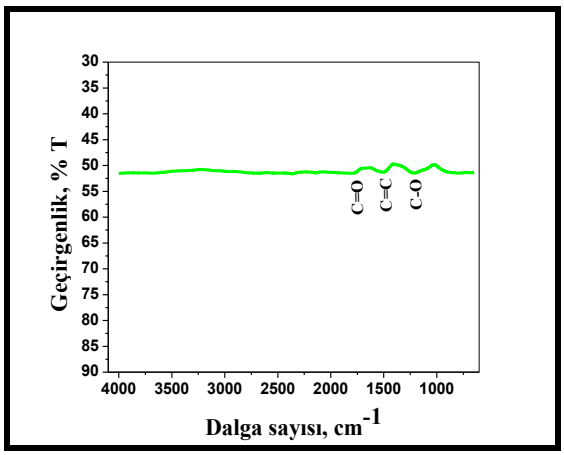
Karakterizasyon teknikleri arasında grafitin oksidasyonu ile yapıya dahil olması beklenen epoksi, karboksi ve hidroksi gibi fonksiyonel grupların belirlenmesi için spesifik yöntem olarak FTIR kullanılmıştır. GO ve rGO'in içerdiği karbonil, epoksi ve hidroksi gibi oksijenli gruplar ile çift bağlı karbon yapısı fonksiyonel gruplarına ait titreşim enerjileri ölçülebileceği için FTIR spektrumunda aktif gruplardır. Grafit tozu, GO ve rGO'e ait alınan 450-3450 cm^{-1} dalga boyundaki FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.1.-4.4.'de verilmiştir.



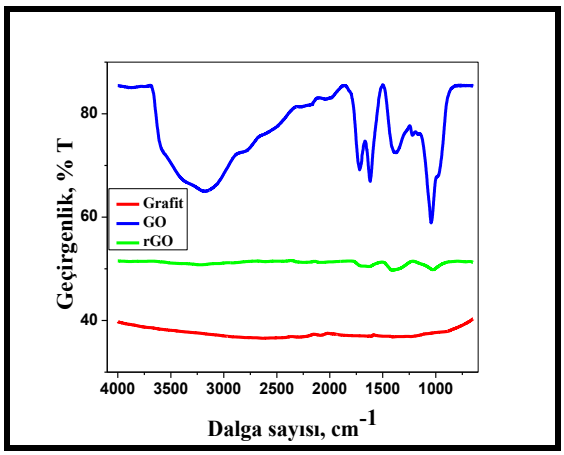
Şekil 4.1 İşlenmemiş grafitin FTIR spektrumu



Şekil 4.2 GO'nun FTIR spektrumu



Şekil 4.3 rGO'nun FTIR spektrumu



Şekil 4.4 Grafit, GO ve rGO' nun FTIR spektrumları

Literatürler incelendiğinde GO'in FTIR-ATR spektrumunda, OH gerilme titreşimi (3420 cm^{-1}), C=O gerilme titreşimi (1720-1740 cm^{-1}), oksitlenmemiş karbon-karbon sp^2 bağındaki C=C (1590-1620 cm^{-1}) ve C-O titreşimi (1050 cm^{-1}) içeren fonksiyonel gruplar taşıdığı görülmüştür (Guo ve ark 2009, Jeong ve ark 2009,

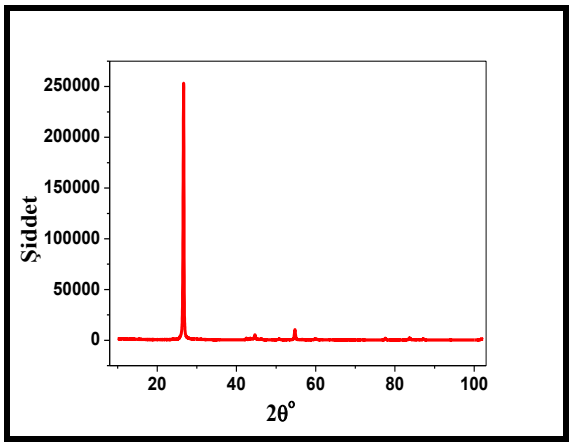
Kaminska ve ark 2012). Şekil 4.1. incelendiğinde grafit yapısında herhangi bir pike rastlanmazken Şekil 4.2.'de verilen FTIR spektrumunda bu baskın pikler kendini göstermiş ve spektrumun literatür ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. O-H pikinin 3210 cm^{-1}'de geniş pik olarak gözlenmesi GO'in yüzeyinde suyun adsorbe olmasından kaynaklanmaktadır. Bu fonksiyonel grupların grafit yapısına dahil olması grafitin oksidasyon ile GO'e oksitlenmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Grafenin FTIR spektrumunda ise GO'in indirgenmesinden dolayı tüm oksijenli fonksiyonel grupların pik yoğunluğu azalmaktadır (Zhu ve ark 2010). İndirgenmiş grafen oksitin literatürde FTIR-ATR spektrumunda O-H (3400 cm^{-1}), C=O (1730 cm^{-1}), C=C (1620 cm^{-1}) ve C-O (1050 cm^{-1}) içeren fonksiyonel gruplar taşıdığı gösterilmektedir (Shan ve ark 2009). Şekil 4.3. rGO spektrumu GO spektrumu ile kıyaslandığında yayvan O-H pikinin kaybolduğu C=O, C=C ve C-O grupların pik yoğunluğunda ise büyük oranda azalma olduğu görülmektedir. Şekil 4.4.'te grafit, GO ve rGO'in FTIR spektrumları çakıştırıldığında rGO'in üzerindeki oksijenli fonksiyonel grupların pik yoğunluklarının azaldığı daha net görülmekte ve grafen oksitin kısmen indirgenmek suretiyle oksijenli gruplar içeren grafen elde edildiğini sonucuna varılmaktadır.

4.1.2 XRD Analizleri

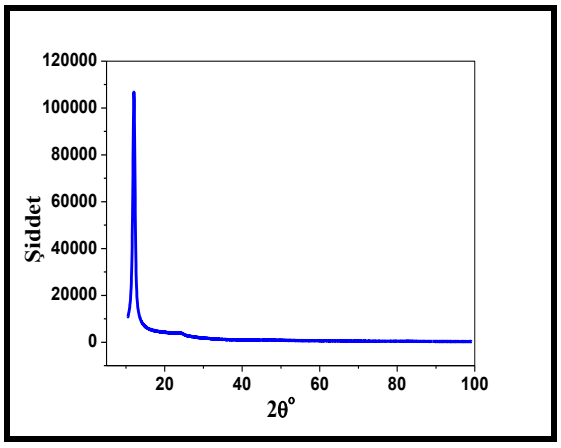
Grafitin önce grafen oksite yükseltgenmesi, sonrasında indirgenerek gindirgenmiş grafen oksit elde edilmesinde en belirleyici özelliklerden bir tanesi de X ışını kırınım desenleri arasındaki farktır. Bu teknikte kristal yapısına sahip tanecikler üzerine X-ışınları gönderilir. Kristal yapısında bulunan tabakalara çarpan X-ışınları düzenli kristal tabakaları arasında kırınıma uğrarlar. X-ışınlarının kırınım açısı (2θ) kullanılarak Scherrer eşitliği (Eşitlik 4.1.) yardımıyla tabakalar arasındaki mesafe kolaylıkla hesaplanabilmektedir.

$$D_{002} = K \lambda / B \cos\theta \qquad \text{Eşitlik4.1.}$$

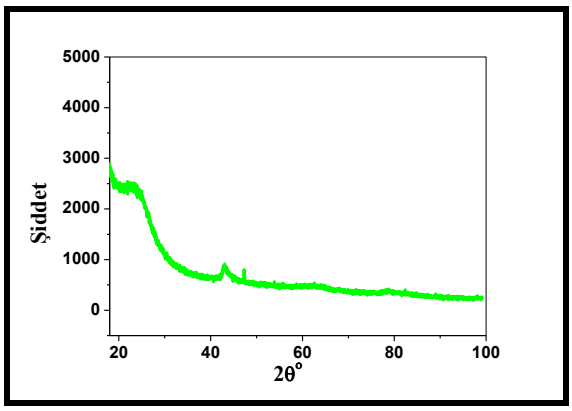
Burada D; tanecik boyutunu, K; kristal biçimine bağlı sabiti (0,89), λ; x-ışının dalga boyunu (0,154049 nm), θ; Bragg kırınım açısını ve B; kırınım desenindeki maksimum yüksekliğin yarı genişlik değerini verir. İşlem yapılmamış grafit, GO ve rGO'e ait XRD spektrumları Şekil 4.5.-4.8.'de gösterilmektedir.



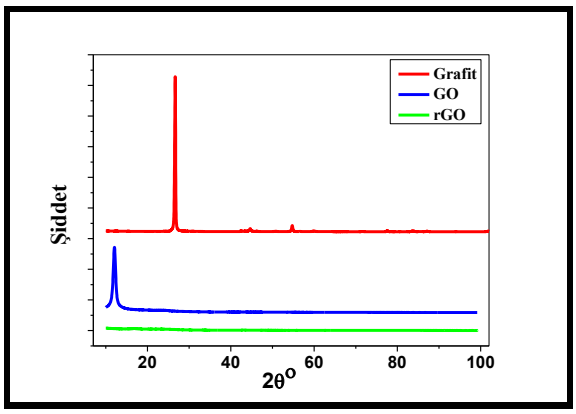
Şekil 4.5 İşlenmemiş grafitin XRD spektrumu



Şekil 4.6 GO'nun XRD spektrumu



Şekil 4.7 rGO'nun XRD spektrumu



Şekil 4.8 Grafit, GO ve rGO' nun XRD spektrumları

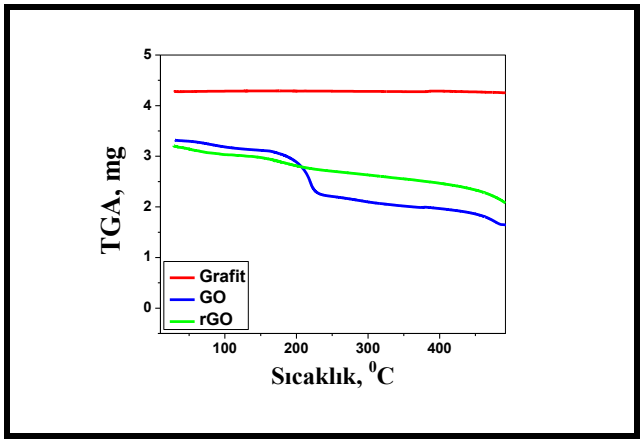
Grafit için alınan ve Şekil 4.5.'te verilen XRD spektrumunda $2\theta=26{,}49^{0}$'de sunulan (002) piki, Scherrer eşitliği yardımıyla düzlemler arasındaki mesafe grafit için 0,34 nm bulunmuştur. Sonuçlar literatüre paralel çıkmıştır (Jeong ve ark 2008, Niu ve Wang 2008, Geng ve ark 2009). Grafen oksit, grafiti meydana getiren grafen tabakalarının oksijenli gruplar takılmış hali olduğundan tabakalar arası mesafesi artar ve 2θ açısı azalır (Zhang ve ark 2010). Şekil 4.6.'da verilen grafen oksite ait XRD spektrumunda, (002) düzlemine ait pik $2\theta=12{,}47^{0}$'de görülmektedir. Scherrer eşitliğinden, (002) düzlemleri arasındaki mesafe 0,71 nm bulunmuştur. Grafen oksidin geri indirgenmesiyle elde edilen indirgenmiş grafen okside ait XRD spektrumu ise, Şekil 4.7.'de verilmiştir. Bu spektrumda, (002) düzlemine karşılık gelen $2\theta=17{,}5$ ve $14{,}0^{0}$ pikleri görülmektedir. Bunlardan $2\theta=14{,}0^{0}$ piki, grafen oksitin indirgenmesi esnasında yapısında bir miktar oksijenli grupların kaldığını, $2\theta = 17{,}5^{0}$ piki ise bir kısım

grafen oksidin indirgendiğini göstermektedir. Burada, indirgenme işlemiyle grafen oksitin kısmen indirgenmek suretiyle oksijenli gruplar içeren grafen elde edildiğini sonucuna varılabilir.

GO'in kimyasal indirgenmesi yapısal değişikliğe sebep olacaktır. Çünkü yapısında bulunan epoksit, karboksilik asit, eter ve hidroksit gibi gruplar indirgendiği zaman bu fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşması ve geride kalan tabakaların birbirlerine yaklaşması sağlanmaktadır. Oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıyı terk etmelerinden sonra geride kalan karbon atomları kendi aralarında birleşeceklerdir. Karbon örgüsünün tekrar meydana gelmesinden dolayı grafen yapısı gözlenebilecektir. Grafen tabakaları tekrar daha kararlı yapı olan grafit yapısını oluşturmak için bir araya gelebilecektir (Li ve ark 2014). Şekil 4.8. incelendiğinde işlenmemiş grafit ile oksidasyon ve indirgenme sonrası XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafitte $26,49^0$'de görülen pikin kaybolarak $12,47^0$'de başka bir pik oluşturması grafitin okside olarak GO yapısına dönüştüğünü ve indirgenme sonrası ise tamamen kaybolması rGO yapısına dönüştüğü kabul edilerek litaratürde yapılan pik yorumlarıyla karşılaştırıldığında (002) kristal yapısı ile uyumlu olduğu görülmüştür (Wang ve ark 2008).

4.1.3 TGA Analizleri

TGA, grafit, grafen oksit ve grafenin kalitesini değerlendirmek amacıyla sıkça başvurulan ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütledeki değişimlerin ölçüldüğü bir yöntemdir. Grafit, grafen oksit ve grafene ait atmosferik koşullarda alınan TGA sonuçları Şekil 4.9.'da sunulmuştur.

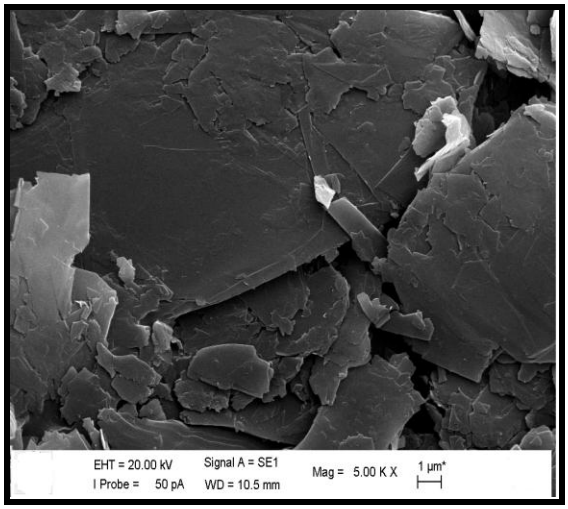


Şekil 4.9 Grafit, GO ve rGO için oksijenli ortamda alınan TGA sonuçları

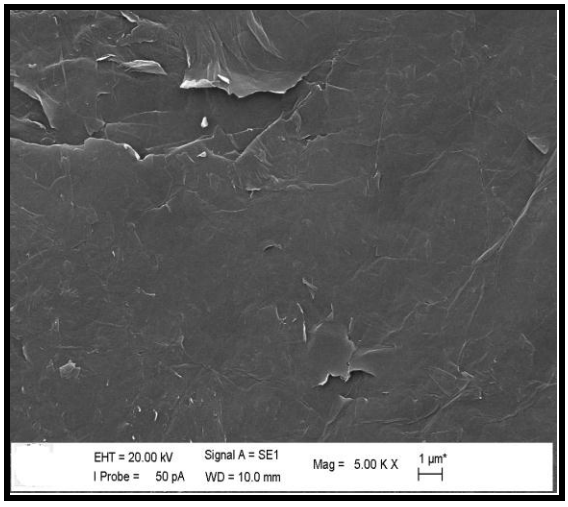
Şekil 4.9.'da verilen TGA sonuçları incelendiğinde grafitin sıcaklık artışına en az kütle kaybıyla karşılık verdiği görülmüştür. Birbiri üzerine örtülmüş grafen tabakalarının paketlenmesiyle meydana gelen grafitik yapının kararlı olması beklenen bir durumdur. (Paredes ve ark 2009). Grafen oksit, yapısında bulundurduğu hidroksil ve karboksil gruplar nedeniyle sıcaklık artışıyla beraber kütle değişimine en hızlı cevap vermiştir. Grafen oksitin 100 ^{0}C'nin altında kütle kaybına uğramamasının nedeni kurutma esnasında yapısında nem kalmadığınının göstergesidir. Grafen oksit için yaklaşık 190-200 ^{0}C arasında meydana gelen kütle kaybı en kararsız fonksiyonel gruplardan gelen buhar, CO ve CO_2'nin uzaklaşması ve oksijen ihtiva eden C=O veya C-O gibi gruplardan kaynaklanmaktadır (Stankovich ve ark 2006). Grafen içinde benzer biçimde su kaybını takiben fonksiyonel grupların bozunmasına ait kütle kaybı 450-500 ^{0}C gibi daha yüksek bir sıcaklıkta yavaş yavaş gerçekleşmiştir. Grafen oksit 450 ^{0}C'nin üzerinde yakalşık % 60'lık bir kütle kaybıyla bozunurken grafen yaklaşık %20'lik kütle kaybıyla bozunarak daha yüksek bir termal stabilite göstermiştir. Bu sonuçlar grafen oksit yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel grupların indirgenmiş grafen oksit yapısında da bir miktar kaldığını göstermektedir.

4.1.4 SEM Analizleri

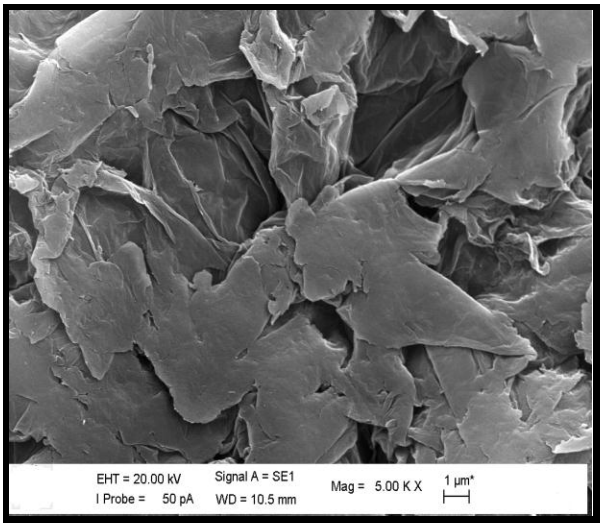
SEM çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibine dayanan ve yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde sıkça başvurulan bir yöntemdir. Bu amaçla sırasıyla grafit, GO ve rGO'in katı formlarının morfolojik karakterizasyonları için alınan SEM görüntüleri Şekil 4.10.-4.12.'de verilmiştir.



Şekil 4.10 Grafit için alınan SEM görüntüsü



Şekil 4.11 Grafen oksit için alınan SEM görüntüsü



Şekil 4.12 İndirgenmiş grafen oksit için alınan SEM görüntüsü

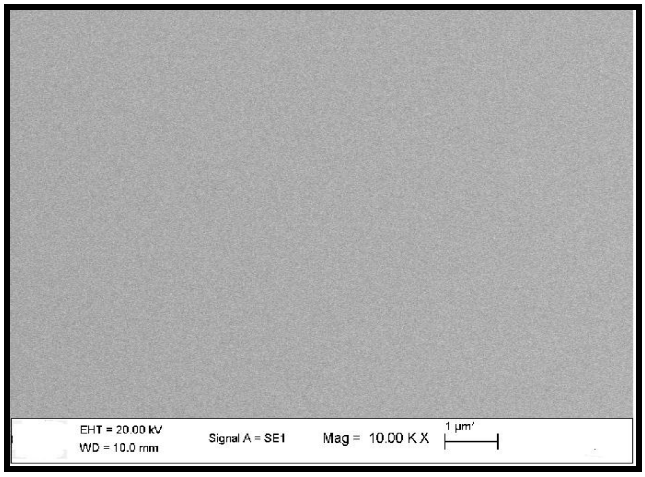
Reaksiyon başlangıç maddesi olarak kullanılan grafit tozunun Şekil 4.10.'da verilen SEM görüntüsü incelendiğinde düzenli tabakaların varlığı belirgin bir şekilde fark edilmektedir. GO ve rGO için SEM sonuçları incelenirken beklenilen sonuç grafit için gözlenen düzenliliğin kaybolmasıdır. Grafen tabakalarının düzenli bir şekilde üst üste örtülmesiyle meydana gelen grafit, grafen elde etmek için yapılan kimyasal işlemler sonrasında kurutulduğu için grafitten farklı olarak, grafen plakalar arasında boşluklar meydana gelmektedir. Bu nedenle GO belirgin tabakaların kaybolduğu en düzensiz yapıdır (Şekil 4.11.). rGO ise kuvvetli indirgeyicilerle muamele edilerek sonikasyonla tabakalar birbirinden ayrıldığından tekrar tabakaların belirginleştiği ancak grafitteki kadar düz olmadığı görülmektedir (Şekil 4.12.). Sonuç olarak, grafit için SEM görüntülerindeki düzenli tabakalar yerini düzensiz ve rastgele yerleşmiş tabakalara bırakıyorsa grafen tabakalarının paket yapısı bozulmuş ve grafenleşme işlemi gerçekleşmiştir. Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'deki düzensizlik grafenleşmenin gerçekleştiğini ispatlayan sonuçlardır. SEM görüntüleri literatür ile kıyaslandığında uyum içinde olduğu görülmüştür (Luo ve ark 2012).

4.2 Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu

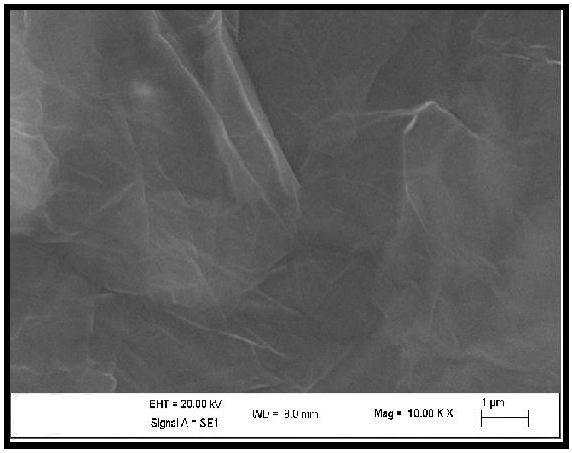
Yalın GC, GO/GC, rGO/GC elektrot yüzeyleri taramalı elektron mikroskopi, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopi ve temas açısı ölçüm teknikleri ile karakterize edilmiştir.

4.2.1 Elektrot Yüzeylerinin SEM Tekniği ile Karakterizasyonu

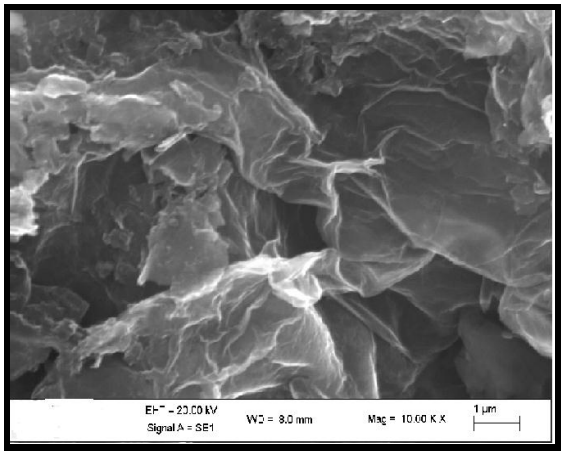
Yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrot yüzeyleri 1 µm alanda SEM tekniği ile karakterize edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.13.-4.15.'te verilmiştir. Yalın GC yüzeyin homojen morfolojisi yüzeyin temiz ve modifiye edilmeye hazır olduğunu göstermektedir (Şekil 4.13.). Yalın GC yüzeyin GO ile modifiye edilmesi sonucu elde edilen GO/GC yüzeyde tabakalaşmanın net olmadığı aglomerasyon veya üst üste binmenin daha çok meydana gelmesinden dolayı yapının şeklinin ayırt edilmediği görülmektedir (Şekil 4.14.). rGO ile modifiye edilen yalın GC yüzeyde ise pakatlenme sonucu tabakaların daha belirgin hale gelerek yaprakçıklar şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil 4.15.). Böylece GO yapısında bulunan hidroksil grupların indirgenerek beklenen sonucu verdiği ve yalın GC, GO/GC, rGO/GC yüzeylerin farklı yüzeyler olduğu morfolojik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.13 Yalın GC yüzeyin SEM görüntüsü



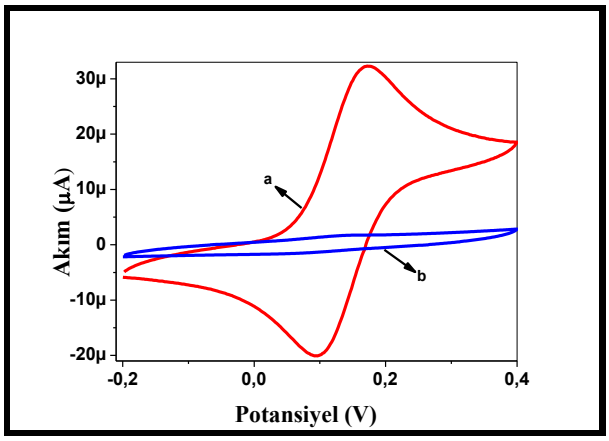
Şekil 4.14 GO/GC yüzeyin SEM görütünsü



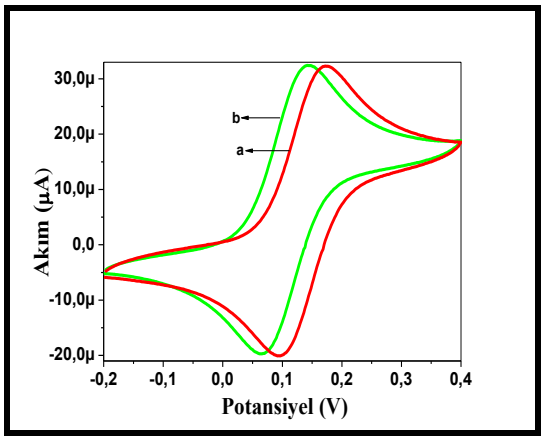
Şekil 4.15 rGO/GC yüzeyin SEM görüntüsü

4.2.2 Elektrot Yüzeylerinin Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Elektrokimyasal Karakterizasyonu

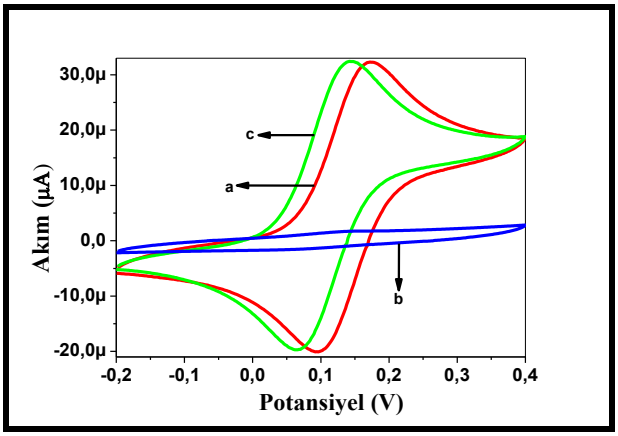
Yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrotlarında ferrosen ve ferrisiyanür redoks problarının voltamogramları kaydedilmiş ve ilgili voltamogramlar yalın ve modifiye elektrotlara ait verilerin karşılaştırılması şeklinde Şekil 4.16.-4.18.'de verilmiştir.



Şekil 4.16 (a) Yalın GC ve **(b)** GO/GC elektrotta 100 mM TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki ferrosen redoks probuna ait 100 mV/s tarama hızında Ag/Ag+ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramlar



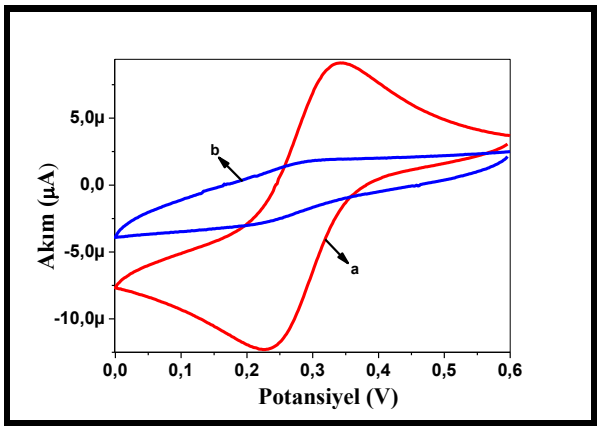
Şekil 4.17 (a) Yalın GC ve **(b)** rGO/GC elektrotta 100 mM TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki ferrosen redoks probuna ait 100 mV/s tarama hızında Ag/Ag+ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramlar



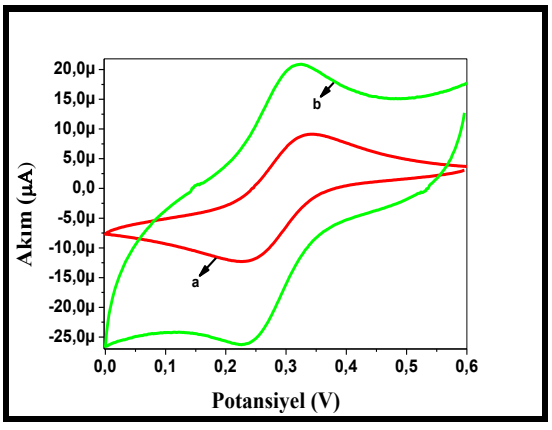
Şekil 4.18 (a) Yalın GC, (b) GO/GC ve (c) rGO/GC elektrotta 100 mM TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki ferrosen redoks probuna ait 100 mV/s tarama hızında Ag/Ag+ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramlar

Şekil 4.16.'da verilen voltamogramlar incelendiğinde ferrosen redoks probuna ait indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları için yalın GC elektrot yüzeyi elektron transferine izin verirken, GO'nun fiziksel adsorpsiyonu ile oluşan GO/GC yüzeyin elektron transferine izin vermediği gözlenmiştir. Bunun nedeni, Hummers metoduyla grafitten grafen oksitin oksitlenerek hazırlanması esnasında karbonil, karboksil, hidoksil, epoksi, peroksi gibi birçok farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşması

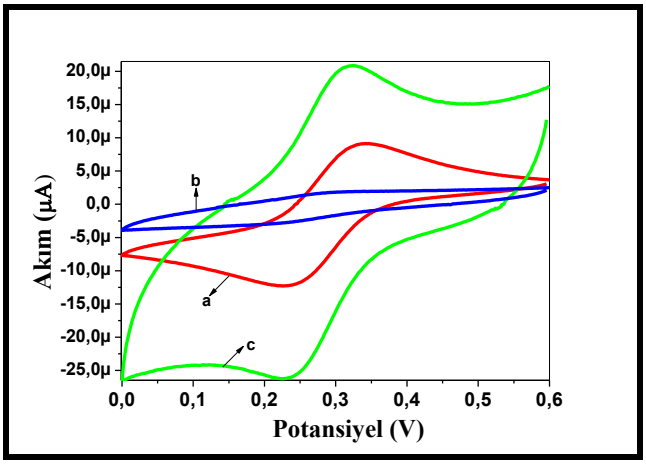
ve bu fonksiyonel grupların varlığı ise grafen oksitin elektron aktarım özelliklerini olumsuz yönde etkilemesidir (Dreyer ve ark 2010). Şekil 4.17.'de verilen voltamogramlar incelendiğinde ise rGO modifiye yüzeyin elektroaktif olan ferrosen redox probuna verdiği cevaplar yalın GC yüzeyden farklı olmadığı gözlemlenmiştir. Bu grafen için karakteristik bir özelliktir (Stoller ve ark 2008).



Şekil 4.19 (a) Yalın GC ve **(b)** GO/GC elektrotta pH'ı 2,0 olan BR ortamındaki ferrisiyanür redoks probuna ait 100 mV/s tarama hızında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramlar



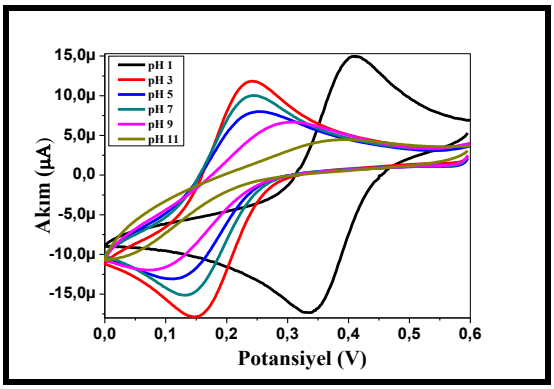
Şekil 4.20 (a) Yalın GC ve **(b)** rGO/GC elektrotta pH'ı 2,0 olan BR ortamındaki ferrisiyanür redoks probuna ait 100 mV/s tarama hızında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramlar



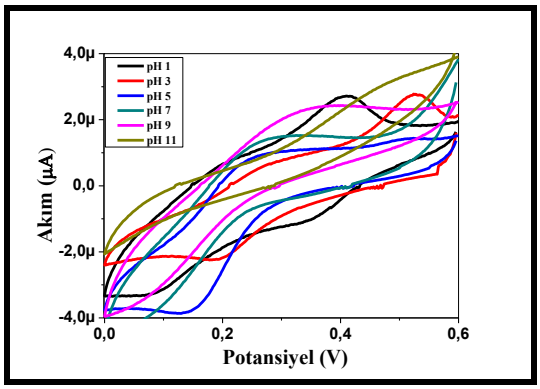
Şekil 4.21 (a) Yalın GC, **(b)** GO/GC ve **(c)** rGO/GC elektrotta pH'ı 2,0 olan BR ortamındaki ferrisiyanür redoks probuna ait 100 mV/s tarama hızında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramlar

Şekil 4.19.'da verilen voltamogramlar incelendiğinde ferrisiyanür redoks probuna ait redoks reaksiyonları için de yalın GC elektrot yüzeyi elektron transferine izin verirken, GO'nun fiziksel adsorpsiyonu ile oluşan GO/GC yüzeylerinin elektron transferine izin vermediği gözlenmiştir. Bu grafen oksitin elektron aktarım özelliklerini olumsuz yönde etkileyen fonksiyonel gruplardan ileri gelmektedir. Şekil 4.20.'de verilen voltamogramlar incelendiğinde ise rGO modifiye yüzeyin GC yüzeyden farklı

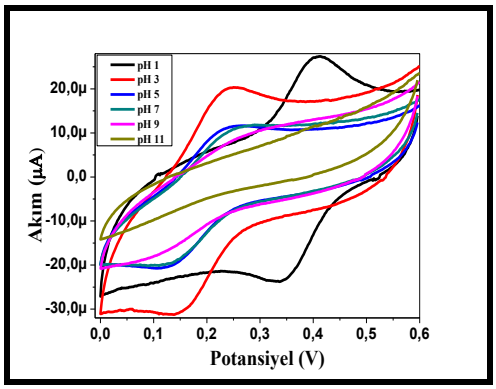
olarak redoks proba ait tersinir reaksiyonu daha çok katalizlediği gözlemlenmiştir (Stoller ve ark 2008). Film oluşum mekanizmasına dair bir fikir edinebilmek amacıyla +0,6/0,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, GO ve rGO modifiye edilen GC elektrot yüzeylerinde 1,0-11,0 aralığındaki farklı pH değerlerine sahip BR tampon çözeltisinde hazırlanan 1,0 mM ferrisiyanür redoks probunun $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı voltamogramları kaydedilmiş ve ilgili voltamogramlar yalın GC yüzey ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.22.-4.24.'te verilmiştir.



Şekil 4.22 Yalın GC elektrot yüzeyinin pH'ı 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 ve 11,0 olan BR tampon çözeltisindeki ferrisiyanür redoks probuna ait voltamogramlar



Şekil 4.23 GO/GC elektrot yüzeyinin pH'ı 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 ve 11,0 olan BR tampon çözeltisindeki ferrisiyanür redoks probuna ait voltamogramlar



Şekil 4.24 rGO/GC elektrot yüzeyinin pH'ı 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 ve 11,0 olan BR tampon çözeltisindeki ferrisiyanür redoks probuna ait voltamogramlar

Yalın yüzeyin pH'a karşı duyarlı olduğu Şekil 4.22.'de görülmektedir. Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilen voltamogramlar incelendiğinde ise GO ve rGO ile modifiye edilmiş yüzeylerde elde edilen voltamogramların yalın GC yüzeyinde elde edilenlerden farklı olduğu görülmektedir. Buradaki temel neden düşük pH değerlerinde pozitif yüklenen yüzeyin negatif yüklü ferrisiyanür iyonları tersinir reaksiyon vermesi ancak yüksek pH değerlerinde negatif yüklü yüzeyin negatif yüklü ferrisiyanür iyonlarını itmesi ve de redoks reaksiyonuna izin vermemesidir. Bu nedenle yalın yüzeyde düşük

pH değerlerinde ferrisiyanür redoks probuna ait reaksiyon tersinir iken yüksek pH değerlerinde herhangi bir redoks piki gözlenmemektedir. GO ve rGO ile modifiye edilmiş yüzeylerde elde edilen voltamogramların yalın yüzeyden farklı olması bizi GO/GC ve rGO/GC yüzeylerin yalın yüzeyden farklı yüzeyler olduğu sonucuna götürmüştür (Şekil 4.22-4.24.). Ayrıca GO yapısında bulunan negatif yüklü -OH gruplarının varlığı göz önüne alınırsa yapıdaki bu negatif yüklerin, düşük pH değerlerinde protonlanarak negatif yüklü ferrisiyanür iyonlarını çekmesi ve redoks reaksiyonuna izin verdiği, yüksek pH değerlerinde ise modifiye yüzeyin çözelti ortamında bulunan negatif yüklü -OH grupları ile sarılması sonucu yüzeyde oluşan negatif yüklerin negatif yüklü ferrisiyanür iyonlarını itmesi ve de redoks reaksiyonuna izin vermediği görülmektedir. GO yapısındaki negatif yüklü –OH gruplarının çoğunun indirgenmesiyle elde edilen rGO modifiye yüzeyde ise düşük pH değerlerinde ferrisiyanür redoks probuna ait reaksiyonların GO ile modifiye edilen yüzeye göre daha tersinir olduğu sonucuna varılabilir (Chen ve ark 2012, Mao ve ark 2012).

GO ve rGO modifiye edilmiş yüzeylerin etkisini değerlendirmek amacıyla redoks çiftlerinin düzlemsel difüzyonunda ve reaksiyonların tersinirliğinde geçerli olan Randles–Sevcik eşitliğinden yararlanılarak tarama hızının kare köküne karşı redoks çiftleri için ölçülen pik akımları karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Randles–Sevcik eşitliğinde;

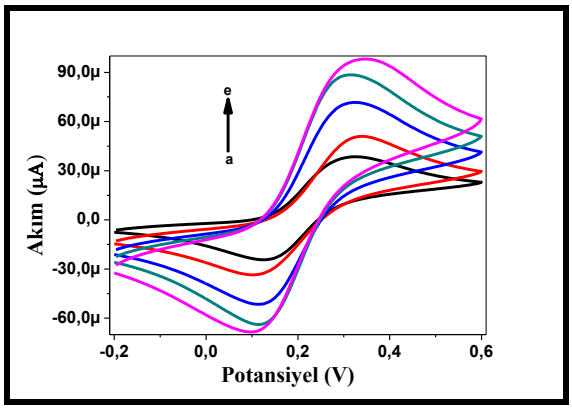
$$i_p = 0.4463nFAC\left(\frac{nF\upsilon D}{RT}\right)^{1/2} \quad \text{.....Eşitlik.4.2}$$

transfer edilen elektron sayısı (n=1), faraday sabiti (F=96485 Cmol^{-}), elektrot alanı (A=0,071 cm^2), redoks çiftelerinin konsantrasyonu 100 mM KCI ortamında ferrosiyanür, ferrosen ve rutenyum hegzaamin (III) klorür için sırasıyla (C= 6,0: 1,6: 1,0 molcm^{3-}), difüzyon katsayıları ise sırasıyla (D=7,4x10^{-6}: 7,8x10^{-6}: 6,0x10^{-6}), R gaz sabiti (8,314 J/molK) ve T sıcaklık (298,15 K) (Olivia ve ark 2002, Thielemans ve ark 2009) ve tarama hızı (υ=50; 100; 200; 300; 400 mV/s), değerleri kullanılarak tüm redoks propları için bir teorik değer hesaplanmıştır.

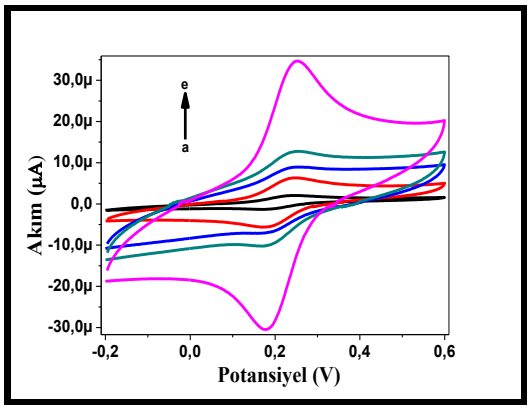
Şekil 4.25-4.30'da 100 mM KCI'de hazırlanmış 6,0 mM ferrosiyanür probunda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak -0,2/0,6 V potansiyel aralığında Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroda karşı yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrotların farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ile pik akımı ve tarama hızına ait parametreler verilmiştir. Yalın GC yüzeyde elektron transferine izin verildiği

(Şekil 4.25.), GO/GC yüzeyde (Şekil 4.26.) elektron transferine daha az izin verildiği rGO/GC yüzeyde (Şekil 4.27) ise katalizlenmeden dolayı elektron transferinde bir artış meydana geldiği, Şekil 4.28.'de üç yüzeyin çakıştırılmasıyla verilen voltamogramlarda görülmektedir. Şekil 4.29 incelendiğinde yalın GC, GO/GC ve rGO/GC yüzeylerde ferrosiyanür redoks probundaki akımlar Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanan teorik akım değerinin altındadır. Bu, redoks çiftlerinin tersinir sınırda olmadığını ve yalın GC yüzey alanının teorik olarak beklenildiği gibi tamamen aktif olmadığını göstermektedir (Sanguansak ve ark 2014).

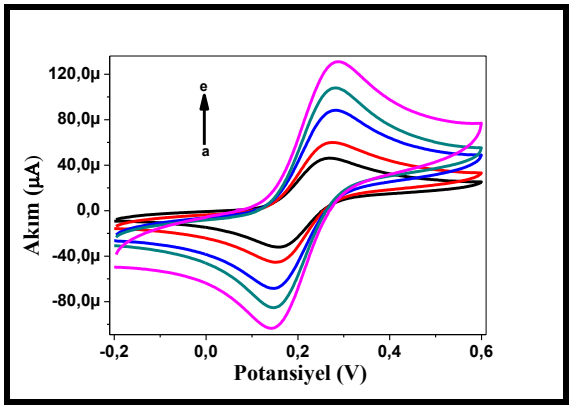
Tarama hızının karekökune karşı pik akımı verilerinin grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen grafiğin doğrusal olması bu esnada gerçekleşen reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritmasının grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen grafiğin eğiminin 0,5 ya da 0,5'e yakın bir değer olması transferin difüzyon kontrollü olduğunu, bu değerin 1,0'a yakın olması adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Şekil 4.29. ve Şekil 4.30. incelendiğinde R^2 değerlerinin 1,0'e ve doğru eğimlerinin değerlerinin ise 0,5'ten küçük ve 0,5'e yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar elektron transferinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



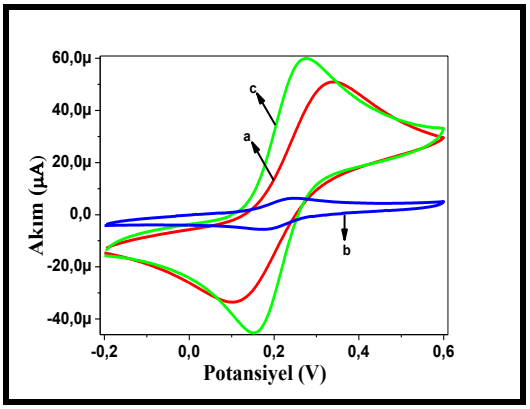
Şekil 4.25 Yalın GC yüzeyin 6,0 mM ferrosiyanür içeren 100 mM KCI ortamında **(a)** 50; **(b)** 100; **(c)** 200; **(d)** 300; **(e)** 400 mV/s tarama hızlarında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları



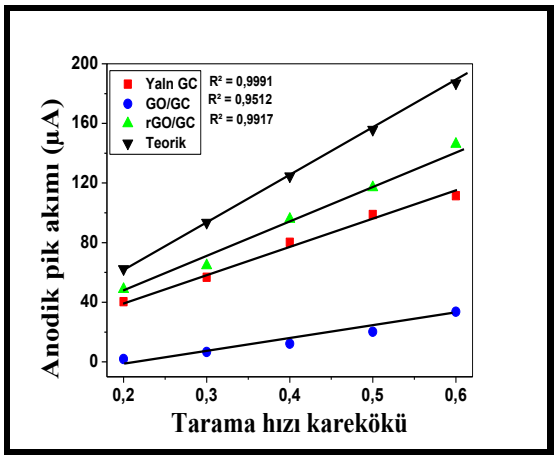
Şekil 4.26 GO/GC yüzeyin 6,0 mM ferrosiyanür içeren 100 mM KCI ortamında **(a)** 50; **(b)** 100; **(c)** 200; **(d)** 300; **(e)** 400 mV/s tarama hızlarında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları



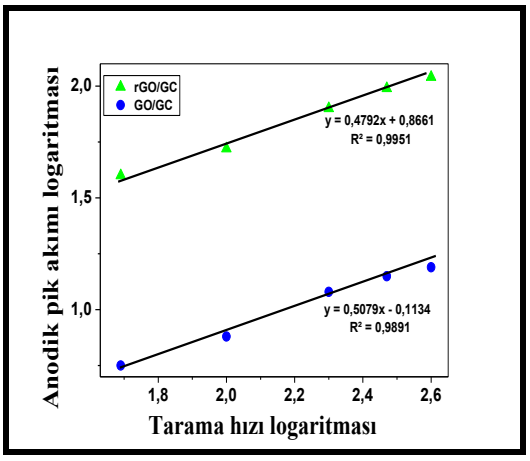
Şekil 4.27 rGO/GC 6,0 mM ferrosiyanür içeren 100 mM KCI ortamında **(a)** 50; **(b)** 100; **(c)** 200; **(d)** 300; **(e)** 400 mV/s tarama hızlarında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları



Şekil 4.28 **(a)** Yalın GC **(b)** GO/GC **(c)** rGO/GC yüzeylerin 6,0 mM ferrosiyanür içeren 100 mM KCI ortamında 100 mV/s tarama hızında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları



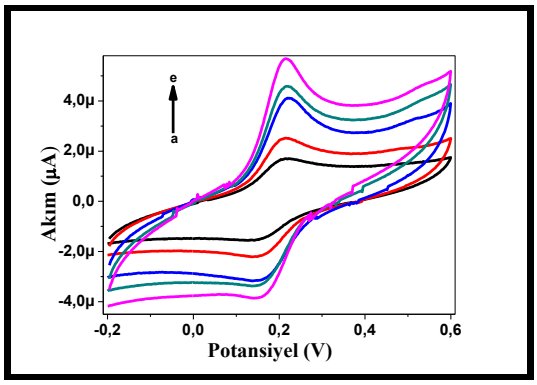
Şekil 4.29 Şekil 4.25-4.27'deki voltamogramlara ait ve Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanan teorik değerin tarama hızlarının karekköüne karşı anodik pik akımı grafikleri (0,1M KCI'de hazırlanmış 6 mM Ferrosiyanür ortamında).



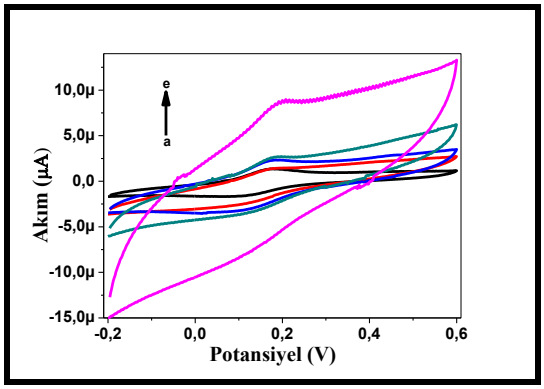
Şekil 4.30 Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'deki GO/GC ve rGO/GC voltamaogramlarına ait tarama hızı logaritmasına karşı anodik pik akımı logaritması grafikleri (0,1M KCI'de hazırlanmış 6 mM Ferrosiyanür ortamında).

Şekil 4.31-4.36'da 100 mM KCI'de hazırlanmış 1,6 mM ferrosen probunda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak -0,2/0,6 V potansiyel aralığında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroda karşı yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrotların farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları için pik akımı ve tarama hızına ait parametreler verilmiştir. Şekil 4.31 ve Şekil 4.32. incelendiğinde ferrosen probun yalın GC ve GO/GC yüzeyde elektron transferine yakın değerlerde izin verdiği, rGO/GC yüzeyde ise (Şekil 4.33) elektron transferine daha çok izin verildiği Şekil 4.34.'te üç yüzeyin çakıştırılmasıyla verilen voltamogramlarda da görülmektedir. Şekil 4.35'de her üç yüzeyde ferrosen redoks probundaki akımlar Randles-Sevcik eşitiliği ile hesaplanan teorik akım değerinin altındadır. Şekil 4.35. ve Şekil 4.36. incelendiğinde R^2 değerlerinin 1,0'e ve doğru eğimlerinin değerlerinin ise 0,5'ten küçük ve 0,5'e yakın

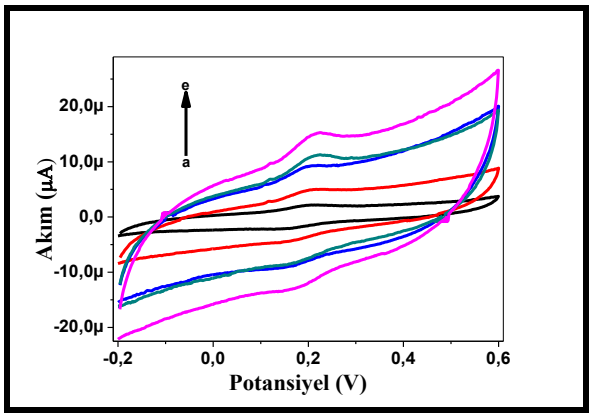
olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar ferrosen probunda da elektron transferinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



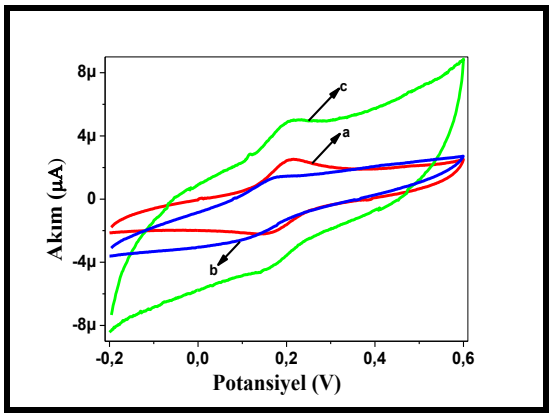
Şekil 4.31 Yalın GC yüzeyin 1,6 mM ferrosen içeren 100 mM KCI ortamında **(a)** 50; **(b)** 100; **(c)** 200; **(d)** 300; **(e)** 400 mV/s tarama hızlarında Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları



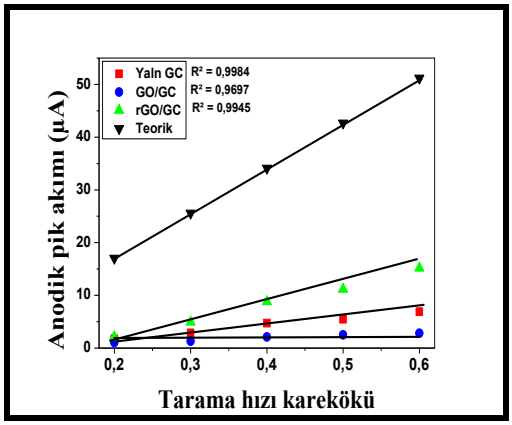
Şekil 4.32 GO/GC yüzeyin 1,6 mM ferrosen içeren 100 mM KCI ortamında **(a)** 50; **(b)** 100; **(c)** 200; **(d)** 300; **(e)** 400 mV/s tarama hızlarında Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları



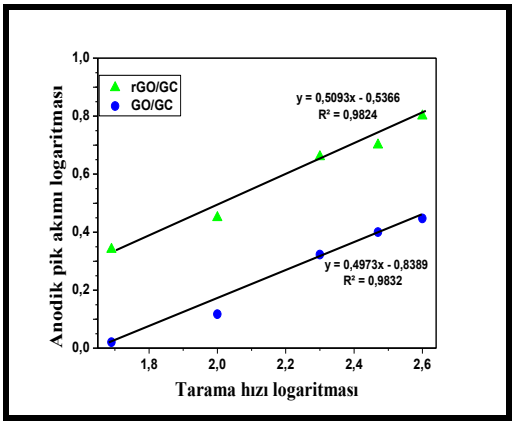
Şekil 4.33 rGO/GC yüzeyin 1,6 mM ferrosen içeren 100 mM KCI ortamında **(a)** 50; **(b)** 100; **(c)** 200; **(d)** 300; **(e)** 400 mV/s tarama hızlarında Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları



Şekil 4.34 **(a)** Yalın GC **(b)** GO/GC **(c)** rGO/GC yüzeylerin 1,6 mM ferrosen içeren 100 mM KCI ortamında 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları

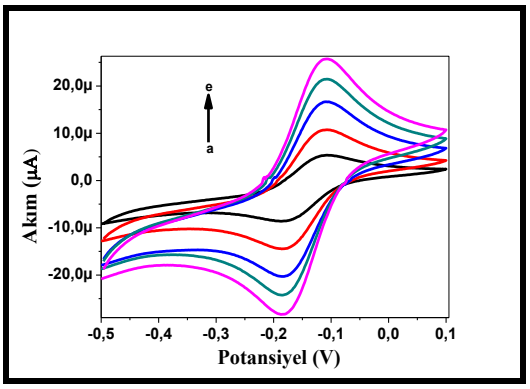


Şekil 4.35 Şekil 4.31.-4.33.'deki voltamogramlara ait ve Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanan teorik değerin tarama hızlarının karekköküne karşı anodik pik akımı grafikleri (0,1M KCI'de hazırlanmış 1,6 mM ferrosen ortamında).

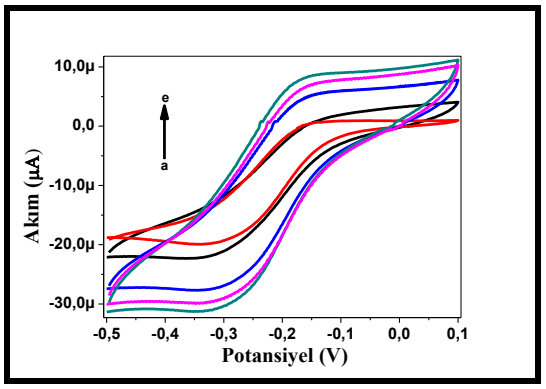


Şekil 4.36 Şekil 4.32 ve Şekil 4.33.'deki GO/GC ve rGO/GC voltamaogramlarına ait tarama hızı logaritmasına karşı anodik pik akımı logaritması grafikleri (0,1M KCI'de hazırlanmış 1,6 mM Ferrosen ortamında).

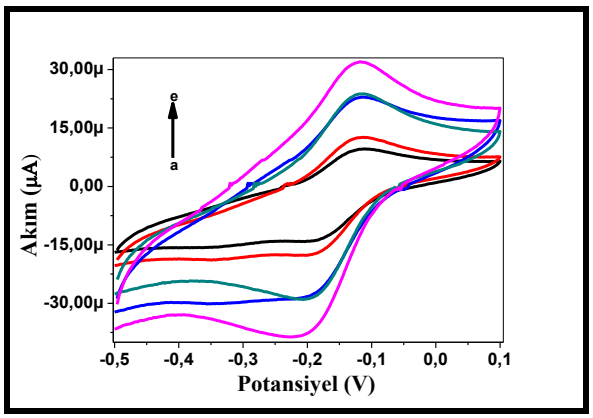
Şekil 4.37-4.42.'de 100 mM KCI'de hazırlanan 1,0 mM rutenyum hegzaamin (III) klorür probunda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak -0,5/0,1 V potansiyel aralığında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroda karşı yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrotların farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları için pik akımı ve tarama hızına ait parametreler verilmiştir. Rutenyum hegzaamin (III) klorür probun yalın GC yüzeyde (Şekil 4.37) izin verilen elektron transferinin GO/GC yüzeyde (Şekil 4.38) izin verilenden daha fazla olduğu, rGO/GC yüzeyde (Şekil 4.39) ise bu iki yüzeye kıyasla elektron transferine daha çok izin verildiği Şekil 4.40.'daki üç yüzeyin çakıştırılmasıyla verilen voltamogramlarda da görülmektedir. Şekil 4.41'de rutenyum hegzaamin (III) klorür probunda yalın GC elektrotta katodik pik akımı hesaplanan teorik değerin altında iken GO ve rGO modifiye elektrotlarda katodik pik akımları teorik değeri aşmıştır. Rutenyumdaki bu davranışın nedeni KCI ortamında rutenyum hegzaamin (III) klorür ile GO ve rGO yapılarında bulunan hidroksil gruplarının güçlü π-π etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Sawangphruk ve Foord 2010). Şekil 4.41. ve Şekil 4.42. incelendiğinde R^2 değerlerinin 1,0'e ve doğru eğimlerinin değerlerinin ise 0,5'ten küçük ve 0,5'e yakın olduğu görülmektedir. Sonuçlar rutenyum hegzaamin (III) klorür probunda elektron transferinin difüzyon ve adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



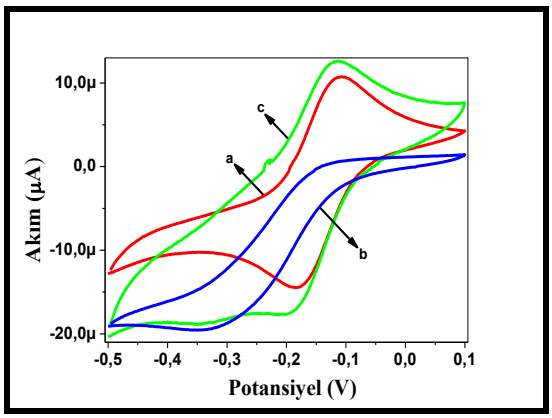
Şekil 4.37 Yalın GC yüzeyin 1,0 mM rutenyum içeren 100 mM KCI ortamında **(a)** 50; **(b)** 100; **(c)** 200; **(d)** 300; **(e)** 400 mV/s tarama hızlarında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları



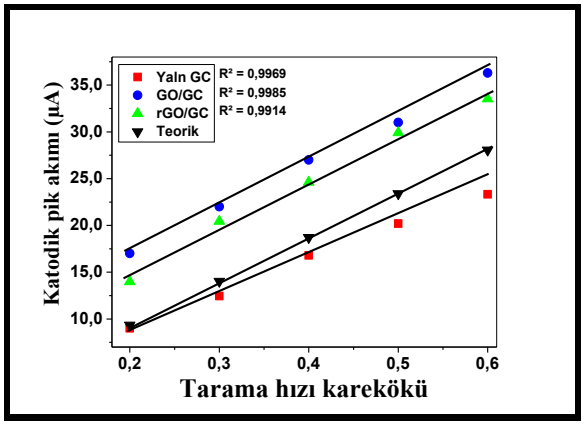
Şekil 4.38 GO/GC yüzeyin 1,0 mM rutenyum içeren 100 mM KCI ortamında **(a)** 50; **(b)** 100; **(c)** 200; **(d)** 300; **(e)** 400 mV/s tarama hızlarında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları



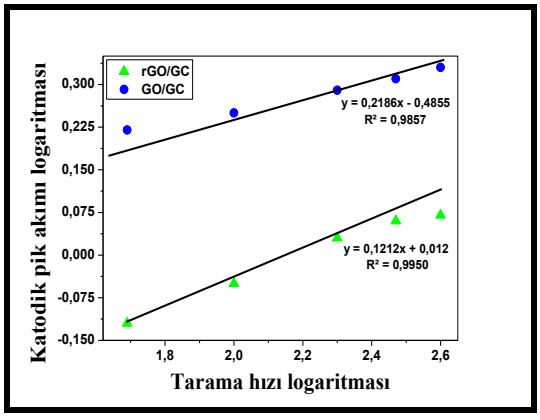
Şekil 4.39 rGO/GC yüzeyin 1,0 mM rutenyum içeren 100 mM KCI ortamında **(a)** 50; **(b)** 100; **(c)** 200; **(d)** 300; **(e)** 400 mV/s tarama hızlarında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları



Şekil 4.40(a) Yalın GC **(b)** GO/GC **(c)** rGO/GC yüzeylerin 1,0 mM rutenyum içeren 100 mM KCI ortamında 100 mV/s tarama hızında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları



Şekil 4.41 Şekil 4.37-4.39'daki voltamogramlara ait ve Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanan teorik değerin tarama hızlarının karekköküne karşı katodik pik akımı grafikleri (0,1M KCI'de hazırlanmış 1,0 mM rutenyum hegzaamin (III) klorür ortamında).



Şekil 4.42 Şekil 4.37 ve Şekil 4.38.'deki GO/GC ve rGO/GC voltamogramlarına ait tarama hızı logaritmasına karşı anodik pik akımı logaritması grafikleri (0,1M KCI'de hazırlanmış 1,0 mM rutenyum hegzaamin (III) klorür ortamında).

Randles-Sevcik eşitiliğinden yararlanılarak ferrosiyanür, ferrosen ve rutenyum hegzaamin (III) klorür proplarında yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde yalın GC yüzeyde tüm redoks problarındaki redoks pik akımları hesaplanan teorik akım değerinin altında çıkmıştır. Bu, redoks çiftlerinin tersinir sınırda olmadığını ve GC yüzey alanının teorik olarak beklenildiği gibi tamamen aktif olmadığını göstermektedir (Sanguansak ve ark 2014). GO ve rGO modifiye elektrotlarda ise redoks pik akımları, ferrosiyanür ve ferrosen proplarında hesaplanan teorik değerin altında iken rutenyum probunda teorik değeri aşmıştır. Bu sonuçlar redoks reaksiyonlarının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Sawangphruk ve Foord 2010). Ancak rutenyumdaki davranışın nedeni KCI ortamında rutenyum hegzaamin (III) klorür ile GO ve rGO yapılarında bulunan hidroksil gruplarının güçlü π-π etkileşiminin yanı sıra modifiye edilen maddelerin elektrot yüzeyine sıkıca bağlanmasıyla oluşan difüzyon tabakalara adsorbe olan redoks propları daha kalın bir difüzyon tabakası meydana getirdiği için tarama hızını önemli ölçüde etkilemesinden de kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Sonuçlar bu doğrultuda değerlendirildiğinde daha önce yapılan tarama hızı çalışmalarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür (Wei ve ark 2008, Thielemans ve ark 2009). Ancak gerçek difüzyon tabakası kalınlığının elektrot geometrisi, uygulanan potansiyel, zaman skalası gibi etkilere de bağlı olduğu göz ardı edilmemelidir (Molina ve ark 2013).

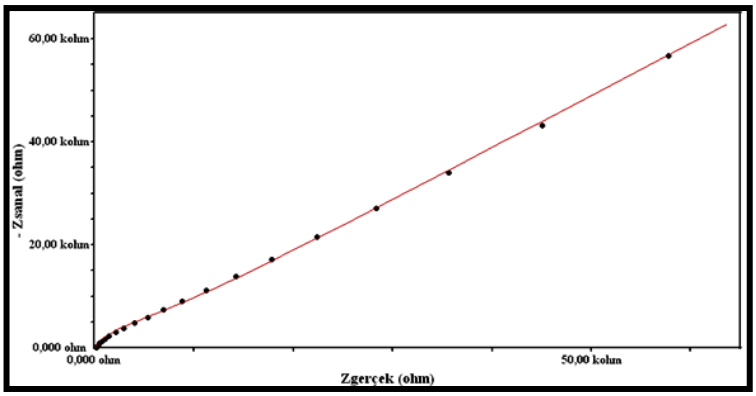
Tablo 4.1 Şekil 4.26.– 4.27.–4.32.– 4.33.-4.38.–4.39.'daki grafiklere ait doğru denklemleri ve R^2 değerleri.

Tarama hızı karekökü-pik akımı grafiklerinden elde edilen doğru denklemleri ve R^2 değerleri			
	100 mM KCl' de 0,6 mM Ferrosiyonür	**100 mM KCl' de 1,6 mM ferrosen**	**100 mM KCl' de 1,0 mM Rutenyum**
GO/GC	y = 76,82x - 15,832 **R^2 = 0,9512**	y = 4,7x + 0,074 **R^2 = 0,9697**	y = 47,6x + 7,62 **R^2 = 0,9985**
rGO/GC	y = 247,18x - 4,428 **R^2 = 0,9917**	y = 32,29x - 4,484 **R^2 = 0,9945**	y = 48,57x + 5,062 **R^2 = 0,9914**
Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritmasının grafiklerinden elde edilen doğru denklemleri ve R^2 değerleri			
	100 mM KCl' de 0,6 mM Ferrosiyonür	**100 mM KCl' de 1,6 mM ferrosen**	**100 mM KCl' de 1,0 mM Rutenyum**
GO/GC	y = **0,5079**x - 0,1134 R^2 = 0,9891	y = **0,4973**x - 0,8389 R^2 = 0,9832	y = **0,2186**x - 0,4855 R^2 = 0,9857
rGO/GC	y = **0,4792**x + 0,8661 R^2 = 0,9951	y = **0,5093**x - 0,5366 R^2 = 0,9824	y = **0,1212**x + 0,012 R^2 = 0,9950

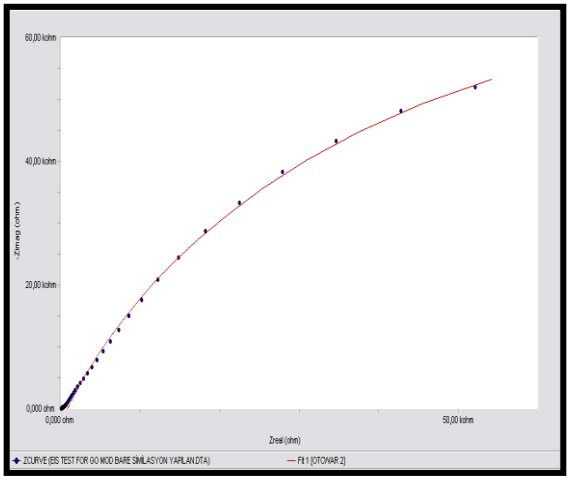
Tablo 4.1.'de tarama hızının karekköküne karşı pik akımlarının grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen eğrilerin doğrusal olması ve tarama hızının logaritmasına karşı pik akımlarının logaritmasının grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen eğrilerin eğiminin 0,5 ya da 0,5'e yakın bir değer olması bu esnada gerçekleşen reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.2.3 Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal İmpedans Spektrokopisi Tekniği ile Karakterizasyonu

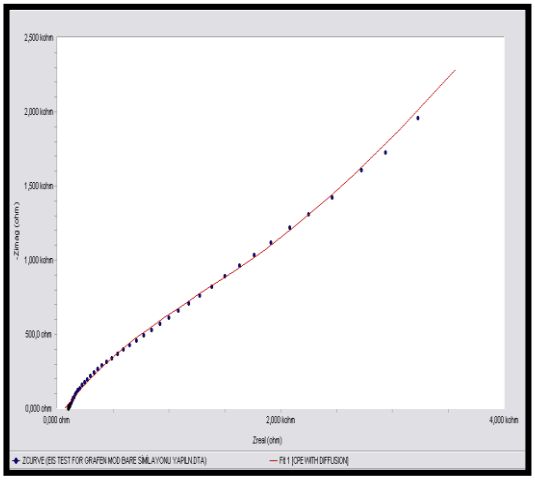
Yalın GC, GO/GC, rGO/GC elektrot yüzeyleri 75000-0,05 Hz frekans aralığında, ferri/ferrosiyanür çözeltisinde $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar simüle edilerek Şekil 4.43.-4.45.'de verilmiştir. Modifiye yüzeylerden elde edilen sonuçlar yalın GC elektrot yüzeyinin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmış ve ilgili Nyquist eğrileri Şekil 4.46.' de verilmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile yapılan karakterizasyon sonrası elde edilen veriler değerlendirildiğinde yalın GC elektrot yüzeyine kıyasla rGO/GC elektrot yüzeyi ferri/ferrosiyanür redoks çiftinin elektron transferini katalizlerken GO ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin elektron transferine karşı direnç gösterdiği gözlenmiştir. Benzer durum Şekil 4.18. ve Şekil 4.21.'de verilen ferrosen ve ferrisiyanür redoks problarına ait voltamogramlarda da gözlenmiştir. Dolayısıyla dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan karakterizasyon sonuçlarında sahip olduğumuz düşünce elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğine ait karakterizasyon sonuçları ile de desteklenmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar ve sonuçlara dair yapılan yorumlar GO ve rGO modifiye yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonları ile ilgili çalışmaların sonuçları ile uyum içerisindedir (Luo ve ark 2012, Edwards ve Coleman 2013, Tabrizi ve Varkani 2014, Molina ve ark 2015).



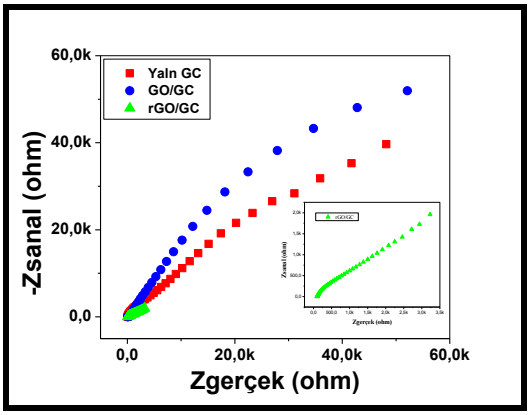
Şekil 4.43 Yalın GC elektrot yüzeyinin 100 mM KCl çözeltisindeki ferri/ferrosiyanür redoks çiftinin Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroduna karşı Nyquist eğrisinin simülasyonu



Şekil 4.44 GO/GC elektrot yüzeyinin100 mM KCl çözeltisindeki ferri/ferrosiyanür redoks çiftinin Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroduna karşı Nyquist eğrisinin simülasyonu



Şekil 4.45 rGO/GC elektrot yüzeyinin100 mM KCl çözeltisindeki ferri/ferrosiyanür redoks çiftinin Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroduna karşı Nyquist eğrisinin simülasyonu



Şekil 4.46 Yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrot yüzeylerinin 100 mM KCl çözeltisindeki ferri/ferrosiyanür redoks çiftinin Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroduna karşı Nyquist eğrileri

Şekil 4.43.-4.45.'de verilen Nyquist eğrilerinin simülasyonları sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.2.'de ve her üç yüzeye ait Nyquist eğrileri Şekil 4.46.'de verilmiştir. Böylece Şekil 4.46.'da görsel olarak verilen Nyquist eğrileri üzerinde

yapılan yorumlarımız Şekil 4.43.-4.45.'de sunulan simülasyon eğrilerinin rakamsal değerlerini kapsayan Tablo 4.2.'deki verilerin çeşitli eşitliklere uygulanması sonucunda yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrot yüzeyleri arasındaki farklılığın gösterilmesiyle rakamsal olarak ifade edilmiştir.

Tablo 4.2 Yalın GC, GO/GC, rGO ve rGO/GC elektrot yüzeylerinin 100 mM KCl çözeltisindeki ferro/ferrisiyanür redoks çiftinin Ag/AgCl/KCl$_{doy}$ referans elektroduna karşı Nyquist eğrilerinin simülasyon değerleri

Simülasyon verileri	Yalın GC	GO-GC	rGO-GC
Ru (ohms)	500,0	85,52	67,32
Y0 (S*s^a)	$3{,}350\text{x}10^{-6}$	$29{,}71\text{x}10^{-6}$	$196{,}0\text{x}10^{-6}$
Alpha (m)	$720{,}0\text{x}110^{-3}$	$766{,}4\text{x}10^{-3}$	$500{,}1\text{x}10^{-3}$
Wd (S*s^(1/2))	$79{,}10\text{x}10^{-6}$		$480{,}4\text{x}10^{-6}$
Rp (ohms)	$54{,}72\text{x}10^{3}$	$273{,}97\text{x}10^{3}$	$200{,}0\text{x}10^{3}$

Yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğiyle karakterizasyonu sonucu elde edilen Nyquist eğrilerine ait ve Tablo 4.2.'de verilen simülasyon verilerinden *Rp* değerinin aşağıdaki eşitliğe uygulanması sonucu GC elektrot yüzeyinin GO ve rGO ile kaplanma yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\%Q = \left[1 - \left(Rp / Rp'\right)\right] * 100 \quad \text{..... Eşitlik 4.3.}$$

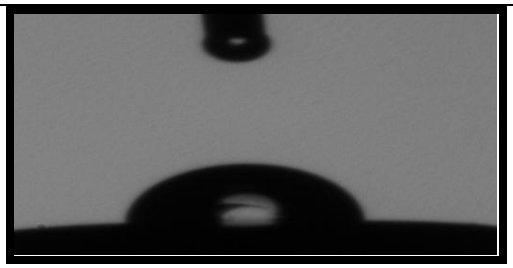
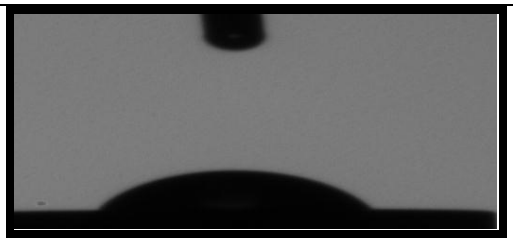
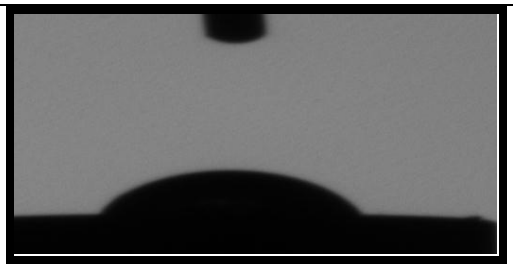
İlgili eşitlikte ***Rp*** ve ***Rp'*** sırasıyla yalın ve modifiye GC elektrot yüzeylerine ait direnç değerlerini ve ***Q*** ise kaplanmanın yüzde olarak oranını ifade etmektedir. Her üç yüzeye ait simulasyon verilerinin Eşitlik 4.3.'e uygulanması sonucu yüzeylerin yüzde kaplanma oranı GO ve rGO için sırasıyla %80,02 ve %72,64 olarak hesaplanmıştır. Kaplanma yüzdeleri sonuçları, suda tamamen çözünebilen GO'in suda kısmen çözünen rGO'e göre yüzeye daha fazla kaplandığını göstermektedir.

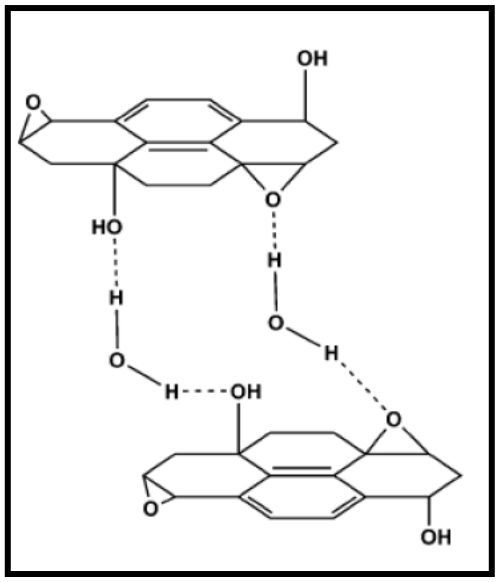
4.2.4 Elektrot Yüzeylerinin Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu

Temas açısı ölçüm tekniği yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrot yüzeylerinin hidrofobik/hidrofilik özelliklerinin tespiti yolu ile karakterizasyonda kullanılmıştır. Temas açısı ölçümleri 4 farklı elektrot yüzeyinde 4 ayrı ölçümün alınması, verilerin sağ ve sol açı değerlerinin ortalamasının hesaplanması ve verilere istatiksel analizlerin

uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ve yüzeylerin su damlası ile etkileşimine dair görüntüler Tablo 4.3.'te verilmiştir. Temas açısı değerleri incelendiğinde, yalın GC elektrot yüzeyinin su damlası ile arasındaki temas açısının $90{,}85^0 \pm 4{,}20^0$, GO/GC yüzeyin $55{,}07^0 \pm 4{,}25^0$ ve rGO/GC yüzeyin $61{,}52^0 \pm 4{,}25^0$ olduğu görülmektedir. Bu durum GO/GC ve rGO/GC elektrot yüzeylerinin, yalın GC elektrot yüzeyinden farklı bir karakterde olduğunu ve yalın yüzeyin modifikasyonunun ardından hidrofobik özelliğini kaybettiğini göstermektedir. Yeni yüzeyin hidrofilik özellik kazanmasının nedeni olarak, GO'in epoksitlerindeki oksijen ile hidrojen arasındaki bağ sayesinde GO'in bazal düzleminin su ile güçlü bir bağlanma meydana getirdiği düşünülmektedir (Dreyer ve ark 2010). GO'in su ile yapmış olduğu hidrojen bağı etkileşimi Şekil 4.47'de gösterilmiştir. GO'in indirgenmesiyle yapısında bulunan oksijen içeren grupların kısmen indirgenmesi sonucu oluşan rGO'nun GO'e göre daha az hidrofilik özellik gösterdiği temas açısı ölçüm tekniği ile alınan sonuçlarla desteklenmiştir.

Tablo 4.3 Yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrot yüzeylerine ait su temas açısı ölçüm sonuçları

Yüzey	Temas Açısı (°)	Standart Sapma	Görüntü
GC	**90,85**	**± 4,20**	
GO/GC	**55,07**	**± 3,62**	
rGO/GC	**61,52**	**± 3,40**	



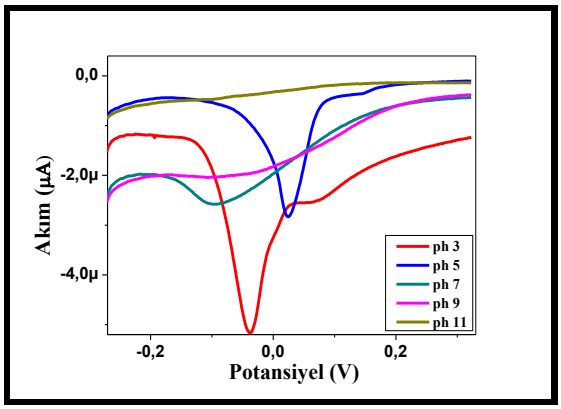
Şekil 4.47 GO'in oksijen grupları ve su arasındaki hidrojen bağı

4.3 Metal Sensör Uygulama Çalışmaları

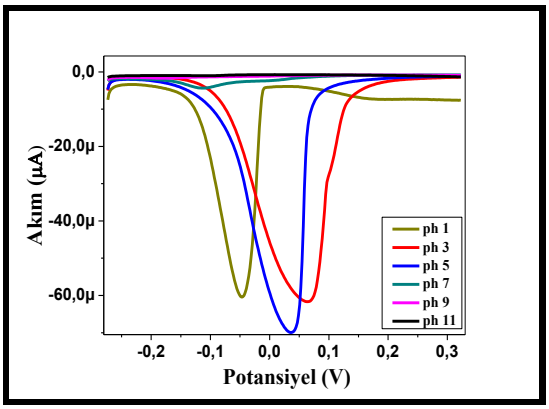
Grafen, sadece iyi elektriksel iletkenliği değil aynı zamanda geniş yüzey alanı, termal ve kimyasal kararlılığından dolayı metal ve metal oksit parçacıklarını tutma kabiliyeti özellikleriyle elektrokimya çalışmaları için bulunmaz fırsatlar sunmaktadır (Sanguansak ve ark 2014). Bu amaçlar karbonun bir diğer allotropu olan karbon nanotüpler için geçerli olsa da grafenin kimyasal yoldan bol miktarda hazırlanabilmesi ve maliyetinin daha düşük oluşu nedeniyle, grafen oksit ve grafen ön plana çıkmaktadır (Shan ve ark 2009). Grafen yapıların bu özellikleri göz önüne alınarak çalışmada elde edilen modifiye yüzeylerin $CuSO_4.5H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ ve $CuCI_2$ tuzları kullanılarak Cu(II) iyonlarına karşı hassasiyeti araştırılmış ve bu tuzların iyon etkileri diferansiyel puls voltametrisi (DPV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve açık devre potansiyeli (OCP) teknikleri karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Kantitatif analizler için daha hassas olan ve düşük tayin sınırlarına ulaşabilen sıyırma voltametrisi tekniği kullanılarak elektrokimyasal cevapların optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla yalın GC yüzey, GO/GC ve rGO/GC yüzeylerin BR tampon çözelti ortamında hazırlanan Cu(II) iyonlarına en iyi cevabın alındığı pH, belirlenen pH'da en yüksek pik akımlarının alındığı bekletme süresi ve en iyi cevabı hangi derişimde gösterdiğine karar vermek için optimum şartlar belirlenmiş ve en iyi cevabı veren yüzey çalışma yüzeyi olarak belirlenmiştir. Bu doğrultuda modifiye yüzeylerde metal uygulama çalışmalarını gerçekleştirebilmek amacıyla metal çözeltisinin optimum pH değerinin belirlenmesi için pH'ı 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 ve 11,0 BR

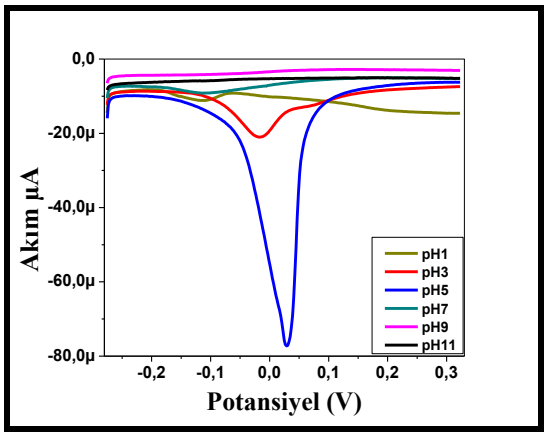
tampon çözelti ortamında 1,0 mM $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ çözeltileri hazırlanmıştır. Metalin fiziksel olarak yüzeye tutunup tutunmadığını test etmek ve pH'ı belirlemek amacıyla yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrotlar 1 saat süre ile farklı pH'lardaki BR tampon çözelti ortamında hazırlanan 1,0 mM $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ çözeltilerinde ayrı ayrı bekletilmiş ardından 0,9 V'ta sabit potansiyel uygulanmış ve –0,3/+0,3 V potansiyel aralığında, 0,1 saniyede 2 kez 25 mV'luk puls uygulamak suretiyle DPV tekniği ile Cu metalinin Cu(II) iyonları şeklinde sıyrılması takip edilmiştir. Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50. incelendiğinde yalın GC, GO/GC ve rGO/GC elektrotların yüksek hassasiyeti pH'ı 5,0 olan BR tampon çözelti ortamında hazırlanan Cu(II) iyonlarına gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.48 Yalın GC yüzey için 1,0 mM Cu(II) konsantrasyonunda farklı pH'larda alınan DPV ile sıyrılma voltamogramları



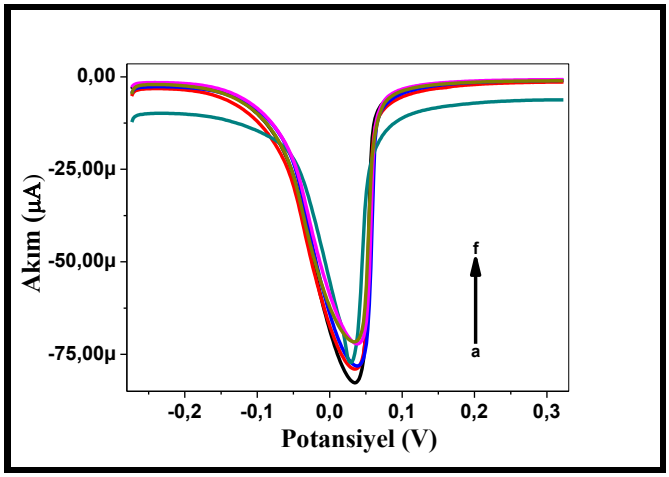
Şekil 4.49 GO/GC yüzey için 1,0 mM Cu(II) konsantrasyonunda farklı pH'larda alınan DPV ile sıyrılma voltamogramları



Şekil 4.50 rGO/GC yüzey için 1,0 mM Cu(II) konsantrasyonunda farklı pH'larda alınan DPV ile sıyrılma voltamogramları

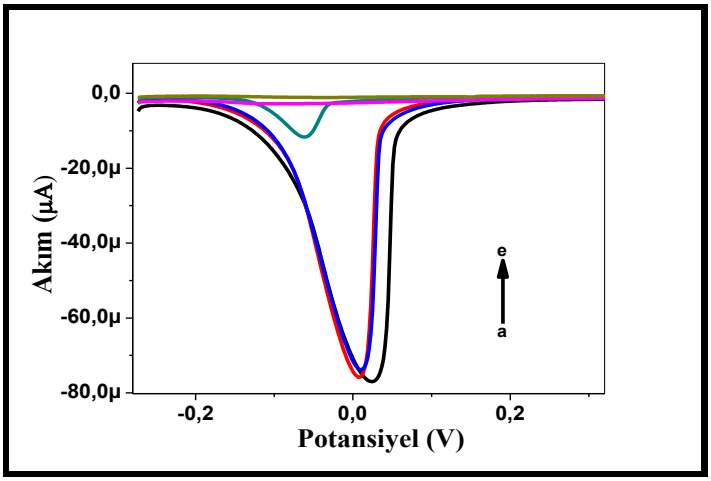
Optimum pH'ın 5,0 olarak belirlenmesinin ardından en iyi cevabın alındığı GO/GC elektrot 5; 10; 15; 30; 60; 90 dakika süreyle pH'ı 5,0 olan BR tampon çözelti ortamında 1,0 mM $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ çözeltisinde bekletilerek sabit potansiyel uygulanmış ve ardından –0,3/+0,3 V potansiyel aralığında, 0.1 saniyede 2 kez olmak

üzere 25 mV'luk puls uygulanarak DPV tekniği ile Cu metalinin Cu(II) iyonları şeklinde sıyrılması takip edilmiştir Şekil 4.51. incelendiğinde GO/GC elektrodun Cu(II) iyonlarına en iyi cevabı çok fark olmaksızın 5 dakika bekletme sonunda verdiği görülmüştür.



Şekil 4.51 GO/GC yüzeyin ortamında **(a)** 5 dk; **(b)** 10 dk; **(c)** 15 dk; **(d)** 30 dk; **(e)** 60 dk; **(f)** 90 dk süre ile pH=5,0 BR tamponunda hazırlanan 1,0 mM Cu(II) çözeltisinde bekletilmesiyle alınan DPV sıyrılma voltamogramları

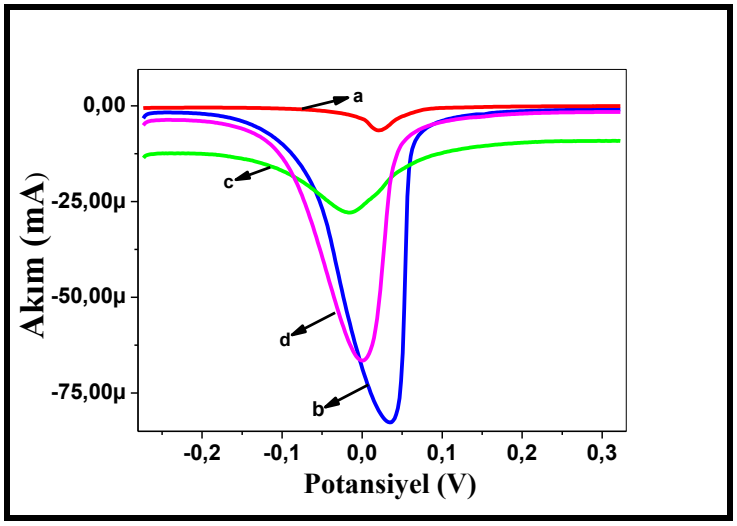
Optimum konsantrasyonu belirlemek amacıyla pH'ı 5,0 olan BR tampon çözelti ortamında $1x10^{-1}$; $1x10^{-2}$; $1x10^{-3}$; $1x10^{-4}$; $1x10^{-6}$ ve $1x10^{-9}$ M konsantrasyonlarda $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ çözeltileri hazırlanmış GO/GC yüzeyde Cu(II) iyonlarına duyarlılıkları DPV tekniği ile incelenmiştir. Şekil 4.52.'de düşük tayin sınırı göz önüne alındığında optimum konsantrasyonun 1.10^{-3} M (1 mM) olduğu görülmektedir.



Şekil 4.52 GO/GC yüzeyin pH=5,0 BR tamponunda ortamında **(a)** $1x10^{-1}$ M; **(b)** $1x10^{-2}$ M; **(c)** $1x10^{-3}$ M; **(d)** $1x10^{-4}$ M; **(e)** $1x10^{-6}$ **(f)** M' $1x10^{-9}$'lık konsantrasyonlarda hazırlanan Cu(II) çözeltilerinde 5 dk bekletilmesiyle elde edilen sıyrılma voltamogramları

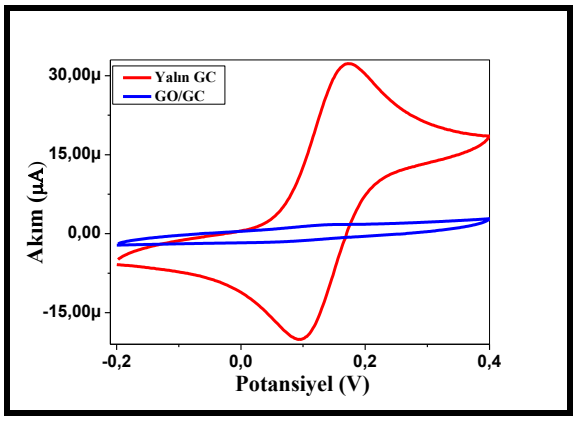
Optimum şartlar belirlendikten sonra yalın GC, GO/GC, rGO/GC ve 1-1 oranında GO-rGO karışımının GC yüzeye modifiye edilmesiyle elde edilen yüzeyler

pH'ı 5,0 olan BR tampon çözelti ortamında hazırlanan 1 mM $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ çözeltisinde 5 dakika süreyle bekletildikten sonra DPV ile sıyrılma voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.53. incelendiğinde en yüksek pik akımını GO/GC yüzeyin verdiği görülmüştür.

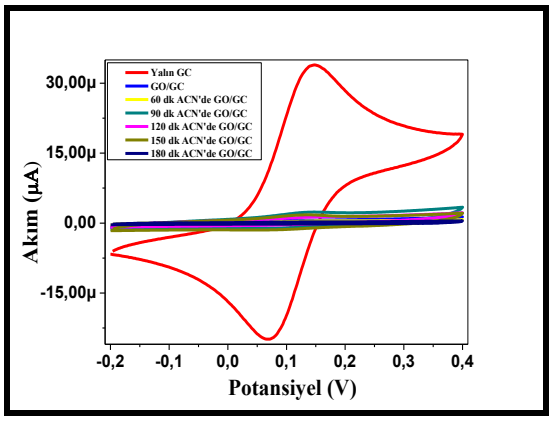


Şekil 4.53 (a) Yalın GC; **(b)** GO/GC; **(c)** rGO/GC; **(d)** GO-rGO/GC yüzeylerin optimum koşullarda Cu(II) iyonlarının DPV ile sıyrılma voltamogramaları

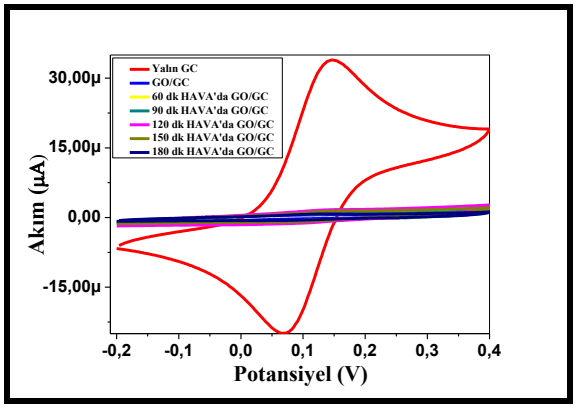
GO/GC yüzeyin Cu(II) iyonlarına vermiş olduğu maksimum cevaplardan dolayı yüzeyin hava, su ve asetonitril ortamında kararlılığı test edilmiştir. Bu amaçla GO modifiye edilmiş GC yüzey 60; 90; 120; 150; 180 dk hava, su ve CH_3CN ortamında bekletilerek ferrosen testi uygulanmış, voltamogramlar yalın GC ve GO/GC yüzeylerin voltamogramları ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.54-4.57. incelendiğinde yüzey hava ve asetonitril ortamında kararlı iken su ortamında daha az kararlı olduğu tespit edilmiştir. GO yüzeyinde çok sayıda bulunan fonksiyonel gruplardaki oksijen ile hidrojen arasındaki bağ sayesinde GO'in bazal düzlemi su ile güçlü bir bağlanma meydana getirdiği için su ortamında bu kararsızlığın meydana gelmesi beklenilen bir durumdur (Dreyer ve ark 2010).



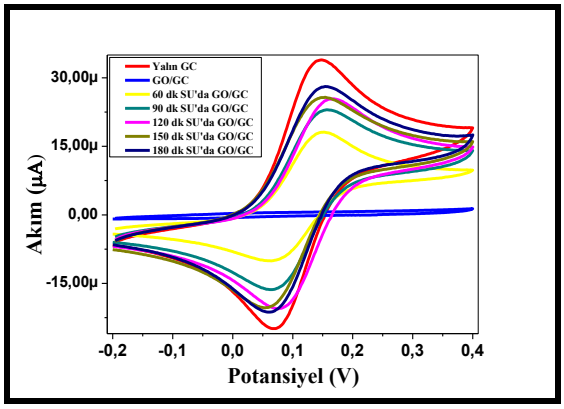
Şekil 4.54 Yalın GC ve GO-GC yüzyelerinin ferrosen testi



Şekil 4.55 Asetonitril ortamında bekletilen Yalın GC ve GO-GC yüzyelerinin ferrosen testi

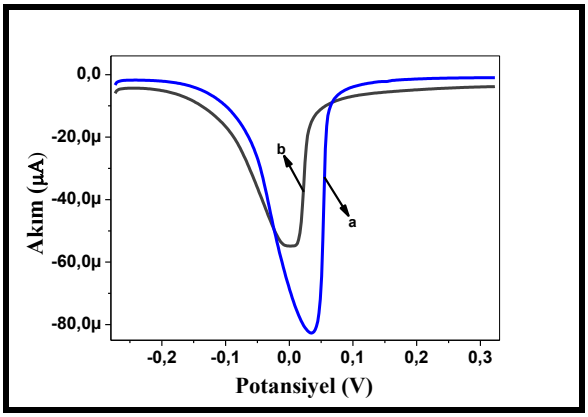


Şekil 4.56 Hava ortamında bekletilen Yalın GC ve GO-GC yüzyelerinin ferrosen testi



Şekil 4.57 Su ortamında bekletilen Yalın GC ve GO-GC yüzyelerinin ferrosen testi

Maksimum kararsızlığı su ortamında gösterdiği için GO/GC yüzey 180 dk suda bekletildikten sonra Cu(II) iyonlarına duyarlılığı incelenmiş ve bu durumda yüzeyin % 65,8 verimle Cu(II) iyonlarına duyarlılık göstermeye devam ettiği görülmüştür (Şeki 4.58.).



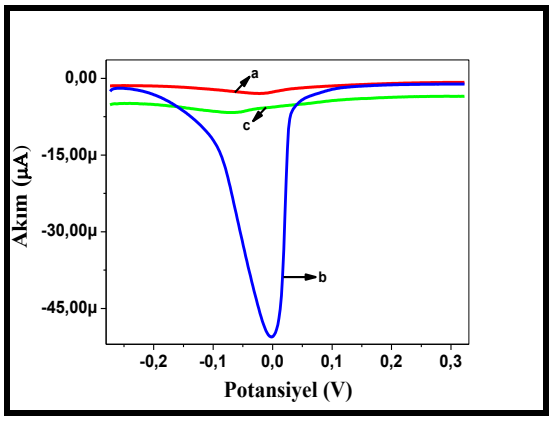
Şekil 4.58 Optimum koşullarda **(a)** GO/GC ve **(b)** GO/GC yüzeyin 180 dk suda bekletilmesiyle Cu(II) iyonlarına hassasiyetinin sıyrılma voltamogramı

4.3.1 Farklı Cu(II) Tuzlarının Etkilerinin İncelenmesi

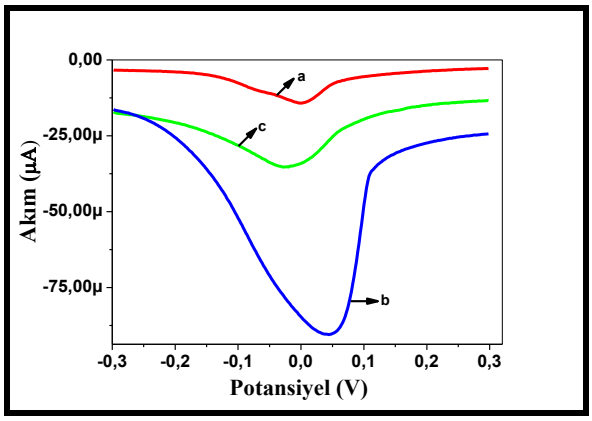
Yalın GC, GO/GC, rGO/GC yüzeylerinde $CuSO_4.5H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ ve $CuCI_2$ tuzlarındaki Cu(II) iyonunun elektrokimyasal tayini DPV, SWV ve OCP teknikleri ile incelenmiştir.

4.3.1.1 $CuSO_4.5H_2O$ Tuzu ile Yapılan Çalışmalar

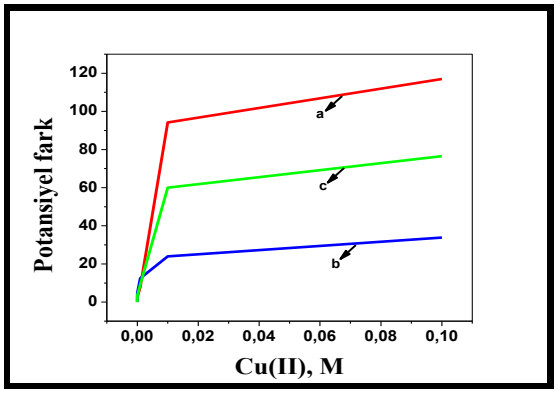
Şekil 4.59.'da yalın GC, GO/GC, rGO/GC yüzeylerin optimum şartlarda pH'ı 5,0 olan BR tamponunda hazırlanan 1 mM $CuSO_4.5H_2O$ çözeltisinde 5 dakika bekletilmesinin ardından Cu(II) iyonlarına hassasiyetleri DPV tekniği ile kaydedilmiş ve en duyarlı yüzeyin GO/GC yüzey (50,56 μA) olduğu görülmüştür. DPV ile yapılan bu uygulamada kapasitif akımın minimum olmasına ve akımın örneklendiği noktalarda 10^{-7}–10^{-8} M derişimlerde tayin yapılabilmesine rağmen analiz süresinin uzun olması ve daha düşük konsantrasyonlara inilememesinden dolayı metallere ait aynı uygulamalar SWV ile tekrarlanmıştır. Bu amaçla optimum şartlarda yalın GC, GO/GC, rGO/GC elektrotlara 0,9 V'ta sabit potansiyel uygulanmasının ardından –0,3/+0,3 V potansiyel aralığında SWV tekniği ile Cu(II) iyonalrının sıyrılma voltamogramları kaydedilmiştir. En yüksek hassasiyeti GO/GC elektrot yüzeyinin (90,85 μA) verdiği SWV tekniği ile de desteklenmiştir (Şekil 4.60.). Sabit potansiyel kullanılarak Cu(II) iyonlarının metalik bakıra indirgenmesiyle yapılan bu iki yöntemin sonuçlarının paralel çıktığı deney sonuçlarıyla desteklenmiştir. Farklı olarak sabit potansiyel uygulaması yapılmadan yalın GC, GO ve rGO modifiye yüzeylerin Cu(II) iyonlarına karşı elektokimyasal cevapları 5 mL pH'ı 5,0 olan BR tampon çözelti ortamına farklı konsantrasyonlarda ($1x10^{-1}$; $1x10^{-2}$; $1x10^{-3}$; $1x10^{-4}$; $1x10^{-6}$; $1x10^{-9}$ M) Cu(II) çözeltisi ilaveleri yapılmasıyla OCP tekniği ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar 3 verinin ortalaması olarak Cu(II) konsantrasyonuna karşı potansiyel farkı şeklinde Şekil 4.61.'de, bu değişimler takip edilirken elde edilen GO/GC yüzeyin potansiyomogramı ise Şekil 4.62'de verilmiştir. Şekil 4.61. incelendiğinde yalın GC ve rGO/GC elektrot yüzeyine göre GO/GC yüzeyin daha hassas olduğu bir kez daha ispatlanmıştır.



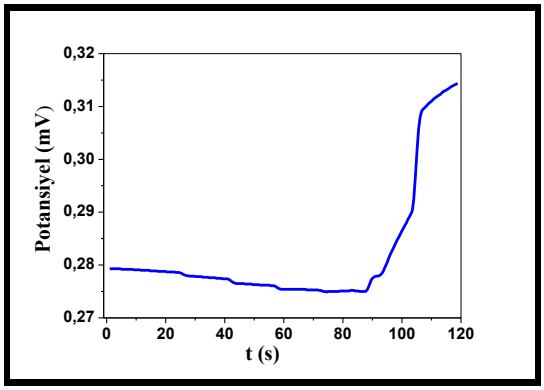
Şekil 4.59 **(a)** Yalın GC; **(b)** GO/GC; **(c)** rGO/GC yüzeyde optimum şartlarda Cu(II)' nin DPV ile sıyrılma voltamogramları (bakır sülfat tuzu ile hazırlanan çözeltide)



Şekil 4.60 **(a)** Yalın GC; **(b)** GO/GC; **(c)** rGO/GC yüzeyde optimum şartlarda Cu(II)' nin SWV ile sıyrılma voltamogramları (bakır sülfat tuzu ile hazırlanan çözeltide)



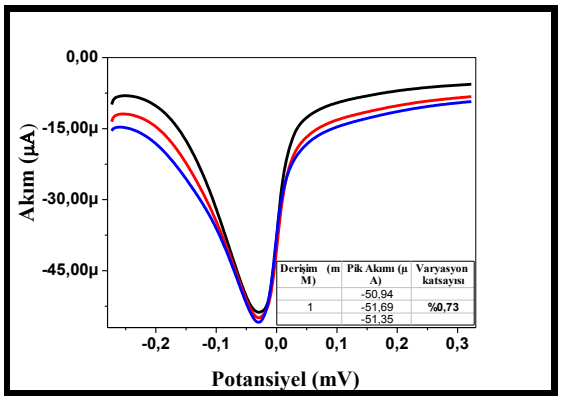
Şekil 4.61 **(a)** Yalın GC; **(b)** GO/GC; **(c)** rGO/GC elektrotlarının pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroduna karşı farklı Cu(II) konsantrasyonlarına elektrokimyasal yanıtı (bakır sülfat tuzu ile hazırlanan çözeltide)



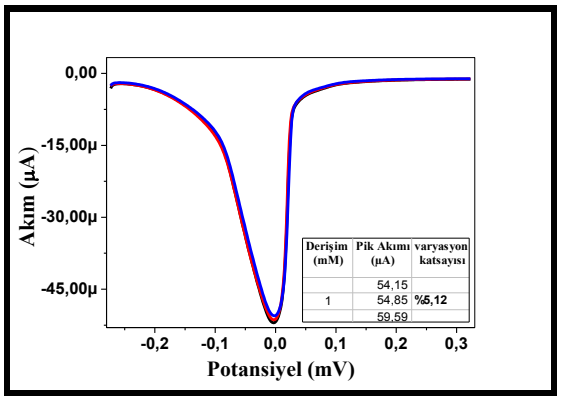
Şekil 4.62 GO/GC elektrodun pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroduna karşı farklı Cu(II) konsantrasyonlarında zamanla potansiyelindeki değişim (bakır sülfat tuzu ile hazırlanan çözeltide)

DPV, SWV ve OCP tekniklerinde Cu(II) iyonlarına en hassas cevabı veren GO/GC yüzeyin tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla Şekil 4.63.'te GO/GC yüzeyi her defasında yeniden hazırlanmış ve optimum şartlarda DPV sıyırma voltamogramları alınmıştır. Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde pik akım ve potansiyellerinde ciddi bir değişimin olmadığı tespit edilmiş ve varyasyon katsayısı %0,73 olarak hesaplanmıştır. Böylece GO/GC yüzeyin Cu(II) iyonlarına hassasiyetinde tekrarlanabilirliliğinin yüksek ve kararlı bir tutum sergilediği sonucuna varılmıştır. Şekil 4.64'te ise GO/GC yüzeyi bir kez hazırlanmış ve optimum şartlarda DPV sıyrılma voltamogramı alındıktan sonra elektrot yıkanmış tekrar Cu(II) çözeltisi ile muamele edilerek aynı koşullarda DPV voltamogramı alınmıştır. Bu işlem 3 tekrarla yapılarak varyasyon katsayısı %5,12 olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemle yapılan bu testler kıyaslandığında yüzeyin tekrar tekrar hazırlanmasıyla yapılan çalışmalarda varyasyon

katsayısının daha küçük çıkması ile tekrarlanabilirliğin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.



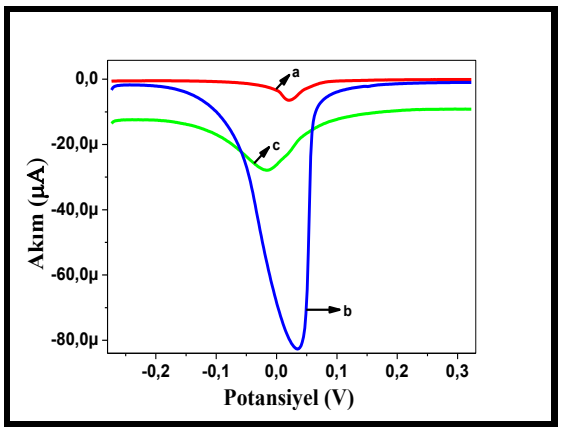
Şekil 4.63 GO/GC elektrodunun 3 kez hazırlanmasıyla optimum şartlarda bakır sülfat çözeltisinde 5 dakika bekletilerek alınan DPV sıyrılma voltamogramları



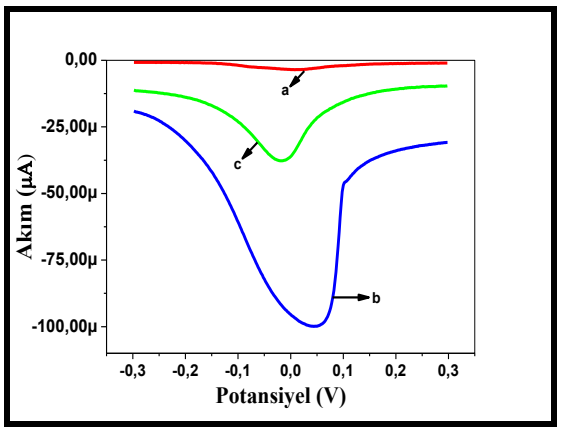
Şekil 4.64 GO/GC elektrot bir kez hazırlanarak optimum şartlarda bakır sülfat çözeltisinde 5 dakika bekletilerek DPV sıyrılma voltamogramları alınıp elektrot yıkandıktan sonra 3 tekrar ile alınan DPV voltamogramları

4.3.1.2 $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ Tuzu ile Yapılan Çalışmalar

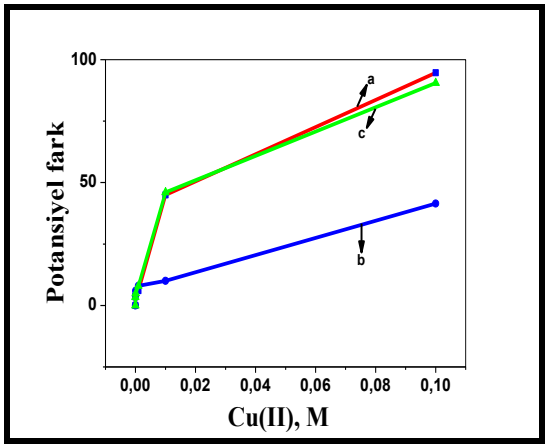
Şekil 4.65.'te görüldüğü gibi yalın GC ve modifiye yüzeyler optimum şartlarda pH'ı 5,0 olan BR tamponunda hazırlanan 1 mM $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ çözeltisinde 5 dk bekletildikten sonra Cu(II) iyonlarına hassasiyetleri DPV tekniği ile kaydedilmiş ve en duyarlı yüzeyin GO/GC (82,60 µA) olduğu görülmüştür. Şekil 4.66. incelendiğinde SWV tekniği kullanılarak yapılan çalışmalarada da en hassas yüzeyin GO/GC (100,0 µA) olduğu görülmüştür. Yalın GC ve modifiye yüzeylerde CV tekniği ile sabit potansiyel uygulaması yapılmadan 5 mL pH'ı 5,0 olan BR tampon çözelti ortamına farklı konsantrasyonlarda ($1x10^{-1}$; $1x10^{-2}$; $1x10^{-3}$; $1x10^{-4}$; $1x10^{-6}$; $1x10^{-9}$ M) Cu(II) ilaveleri yapılarak hassasiyeti incelenmiş ve GO/GC yüzeyin Cu(II) konsantrasyonuna karşı potansiyel farkı grafiği geçirilmiş (Şekil 4.67.) ve ilgili potansiyogram Şekil 4.68'de verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde OCP tekniğinin DPV ve SWV teknikleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.



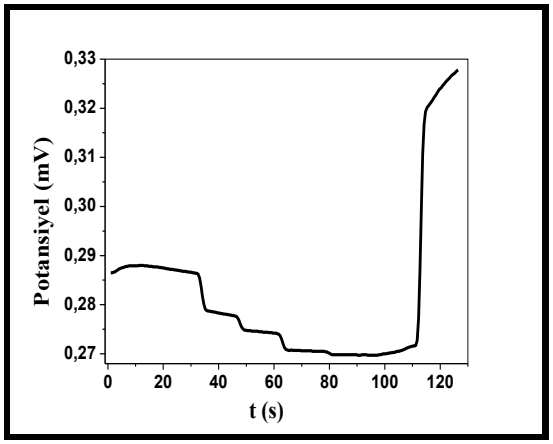
Şekil 4.65 **(a)** Yalın GC; **(b)** GO/GC; **(c)** rGO/GC yüzeyde optimum şartlarda Cu(II)' nin DPV ile sıyrılma voltamogramları (bakır nitrat tuzu ile hazırlanan çözeltide)



Şekil 4.66 **(a)** Yalın GC; **(b)** GO/GC; **(c)** rGO/GC yüzeyde optimum şartlarda Cu(II)' nin SWV ile sıyrılma voltamogramları (bakır nitrat tuzu ile hazırlanan çözeltide)



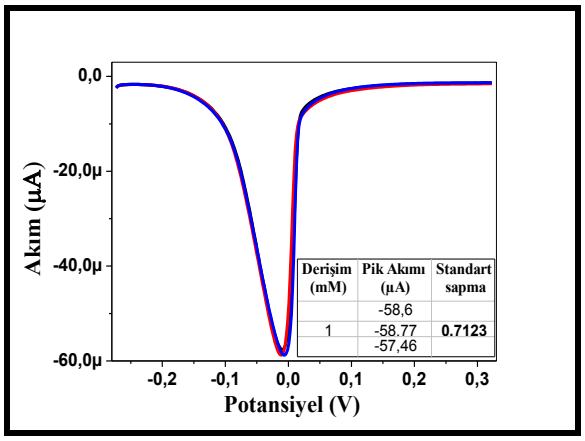
Şekil 4.67 **(a)** Yalın GC; **(b)** GO/GC; **(c)** rGO/GC elektrotlarının pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında Ag/AgCl/$KCl_{(doy)}$ referans elektroduna karşı farklı Cu(II) konsantrasyonlarına elektrokimyasal yanıtı (bakır nitrat tuzu ile hazırlanan çözeltide)



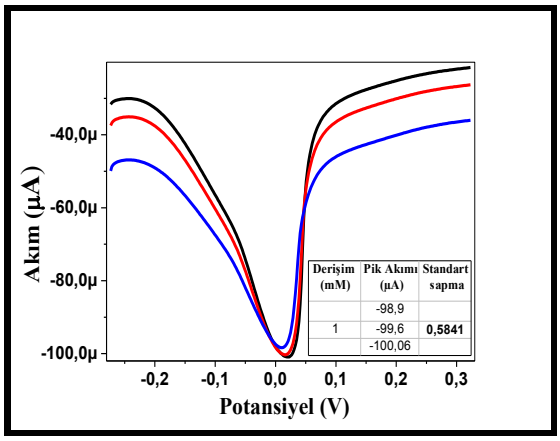
Şekil 4.68 GO/GC elektrodun pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında Ag/AgCl/$KCl_{(doy)}$ referans elektroda karşı farklı Cu(II) konsantrasyonlarında zamanla potansiyelindeki değişim (bakır nitrat tuzu ile hazırlanan çözeltide)

1 mM $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ tuzu kullanılarak yapılan çalışmalarda DPV, SWV ve OCP tekniklerinın sonucunda Cu(II) iyonlarına en hassas cevabı veren GO/GC yüzeyin tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla Şekil 4.69'da GO/GC yüzeyi her defasında yeniden hazırlanmış ve optimum şartlarda DPV tekniği ile sıyrılma voltamogramları kaydedilmiş ve varyasyon katsayısı %0,71 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.70.'de ise GO/GC yüzeyi bir kez hazırlanmış ve optimum şartlarda DPV sıyrılma voltamogramı kaydedildikten sonra elektrot saf su ile yıkanmış tekrar Cu(II) çözeltisi ile muamele edilerek aynı koşullarda DPV voltamogramı kaydedilmiştir. Bu işlem 3 tekrarla yapılarak varyasyon katsayısı %0,58 olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemle yapılan bu testler kıyaslandığında yüzeyin $CuSO_4$ tuzundan farklı olarak 1 kez

hazırlanması ve tekrar ölçümlerinin alınmasıyla varyasyon katsayısının daha küçük çıkması ile tekrarlanabilirliğin daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz.



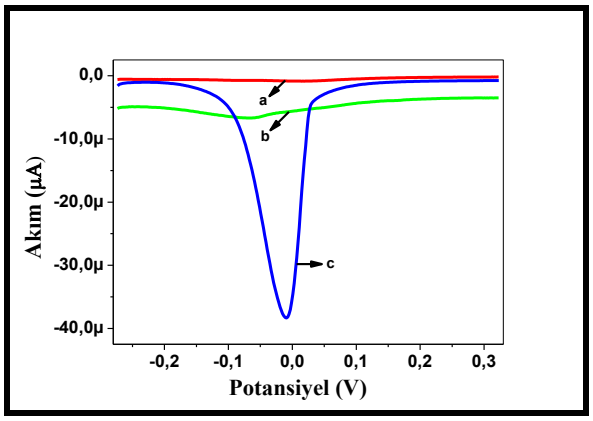
Şekil 4.69 GO/GC elektrodunun 3 kez hazırlanmasıyla optimum şartlarda bakır nitrat çözeltisinde 5 dakika bekletilerek alınan DPV sıyrılma voltamogramları



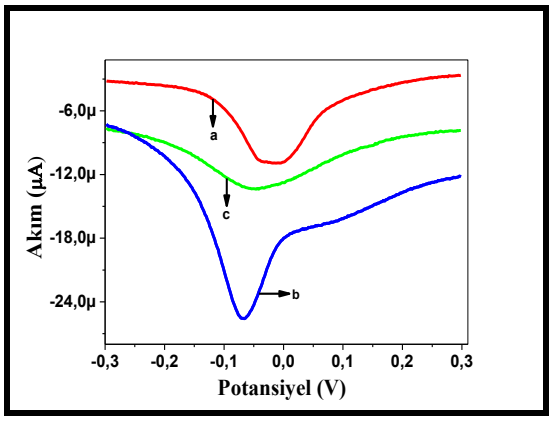
Şekil 4.70 GO/GC elektrot bir kez hazırlanarak optimum şartlarda bakır nitrat çözeltisinde 5 dakika bekletilerek DPV sıyrılma voltamogramları alınıp elektrot yıkandıktan sonra 3 tekrar ile alınan DPV voltamogramları

4.3.1.3 $CuCl_2$ Tuzu ile Yapılan Çalışmalar

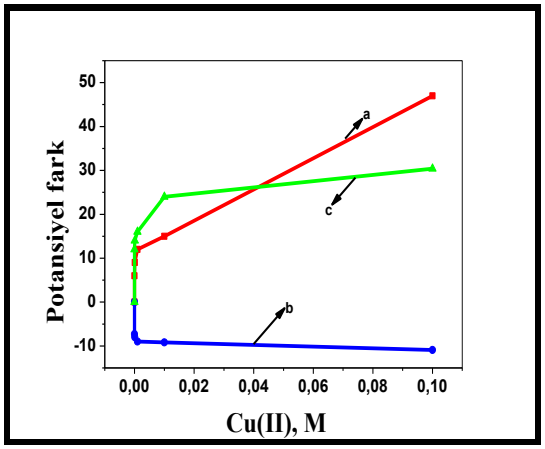
Şekil 4.71'de görüldüğü gibi yalın GC ve modifiye yüzeyler optimum şartlarda pH'ı 5,0 olan BR tamponunda hazırlanan 1 mM $CuCl_2$ çözeltisinde optimum sürede bekletildikten sonra Cu(II) iyonlarına hassasiyetleri DPV tekniği ile kaydedilmiş ve en duyarlı yüzeyin GO/GC (38,17 µA) olduğu görülmüştür. SWV tekniği kullanılarak yapılan çalışmalarda da en duyarlı yüzeyin GO/GC (25,5 µA) olduğu görülmüştür (Şekil 4.72.). Yalın GC ve modifiye yüzeylerde CV tekniği ile sabit potansiyel uygulaması yapılmadan 5 mL pH'ı 5,0 olan BR tampon çözelti ortamına farklı konsantrasyonlarda ($1x10^{-1}$; $1x10^{-2}$; $1x10^{-3}$; $1x10^{-4}$; $1x10^{-6}$; $1x10^{-9}$ M) Cu(II) ilaveleri yapılarak hassasiyeti incelenmiş ve Cu(II) konsantrasyonuna karşı potansiyel farkı grafiği geçirilmiş (Şekil 4.73.) ve ilgili potansiyogramlar Şekil 4.74'de verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde OCP tekniğinin DPV ve SWV teknikleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.



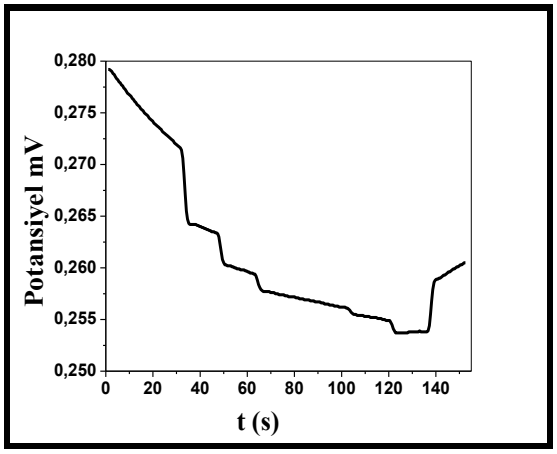
Şekil 4.71 Yalın GC, GO/GC, rGO/GC yüzeyde optimum şartlarda Cu(II)' nin DPV ile sıyrılma voltamogramları (bakır klorür tuzu ile hazırlanan çözeltide)



Şekil 4.72 Yalın GC, GO/GC, rGO/GC yüzeyde optimum şartlarda Cu(II)' nin SWV ile sıyrılma voltamogramları (bakır klorür tuzu ile hazırlanan çözeltide)



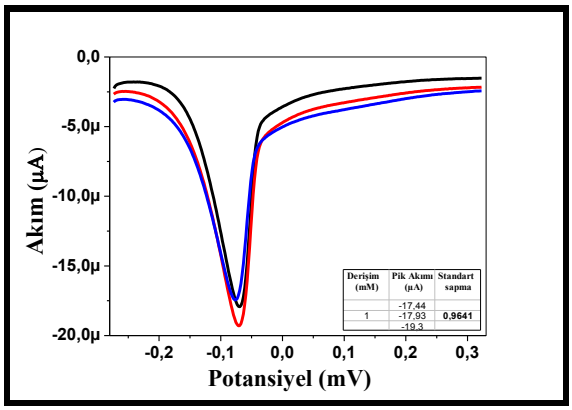
Şekil 4.73 Yalın GC, GO/GC, rGO/GC elektrotlarının pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroduna karşı farklı Cu(II) konsantrasyonlarına elektrokimyasal yanıtı (bakır klorür tuzu ile hazırlanan çözeltide)



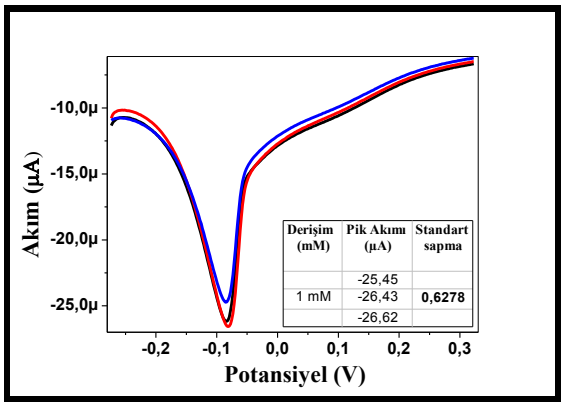
Şekil 4.74 GO/GC elektrodun pH'ı 5,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında Ag/AgCl/KCl$_{(doy)}$ referans elektroda karşı farklı Cu(II) konsantrasyonlarında zamanla potansiyelindeki değişim (bakır klorür tuzu ile hazırlanan çözeltide)

1 mM $CuCI_2$ tuzu kullanılarak yapılan çalışmalarda da DPV, SWV ve OCP tekniklerinin sonucunda Cu(II) iyonlarına en hassas cevabı veren GO/GC yüzeyin tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla Şekil 4.75'te GO/GC yüzeyi her defasında yeniden hazırlanmış ve optimum şartlarda DPV sıyırma voltamogramları kaydedilmiş ve varyasyon katsayısı %0,98 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.76'da ise GO/GC yüzeyi bir kez hazırlanmış ve optimum şartlarda DPV sıyrılma voltamogramı kaydedildikten sonra elektrot saf su ile yıkanmış tekrar Cu(II) çözeltisi ile muamele edilerek aynı koşullarda DPV voltamogramı kaydedilmiştir. Bu işlem 3 tekrarla yapılarak varyasyon katsayısı %0,62 olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemle yapılan bu testler kıyaslandığında yüzeyin 1 kez hazırlanmasıyla yapılan çalışmalarda varyasyon

katsayısının daha küçük çıkması ile tekrarlanabilirliğin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.



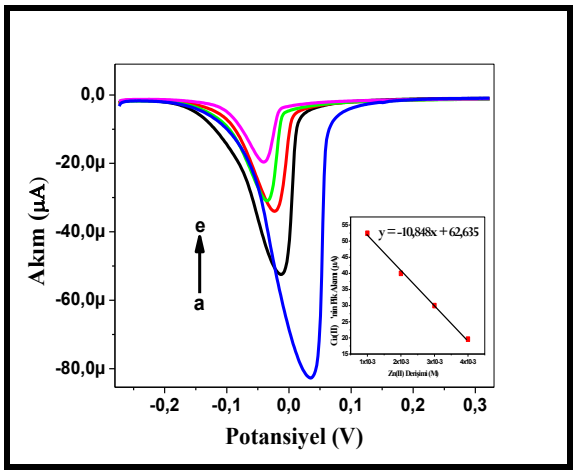
Şekil 4.75 GO/GC elektrodunun 3 kez hazırlanmasıyla optimum şartlarda bakır klorür çözeltisinde 5 dakika bekletilerek alınan DPV sıyrılma voltamogramları



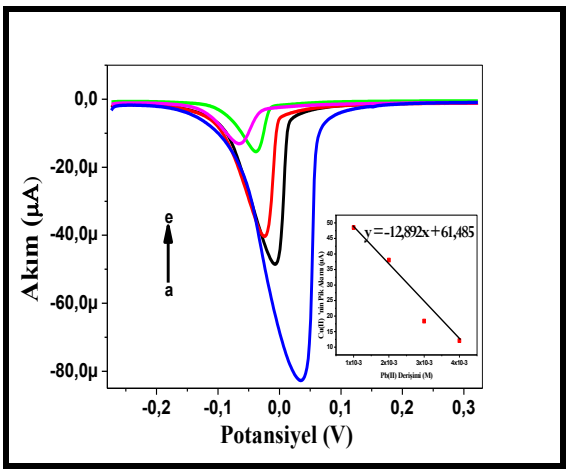
Şekil 4.76 GO/GC elektrot bir kez hazırlanarak optimum şartlarda bakır klorür çözeltisinde 5 dakika bekletilerek DPV sıyrılma voltamogramları alınıp elektrot yıkandıktan sonra 3 tekrar ile alınan DPV voltamogramları

Farklı ağır metallerin hedef metalin (Cu(II)) elektrokimyasal tayinine etki edebileceği düşünülerek Zn(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) ve Mn(II) ağır metal türlerinin girişim etkileri DPV tekniği ile araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda Cu(II) tayini üzerinde, her bir metalin ayrı ayrı etkisi ve ortamda beraber bulunmaları durumundaki etkileri, farklı konsantrasyonlarda ağır metal içeren çözeltiler hazırlanarak araştırılmıştır.

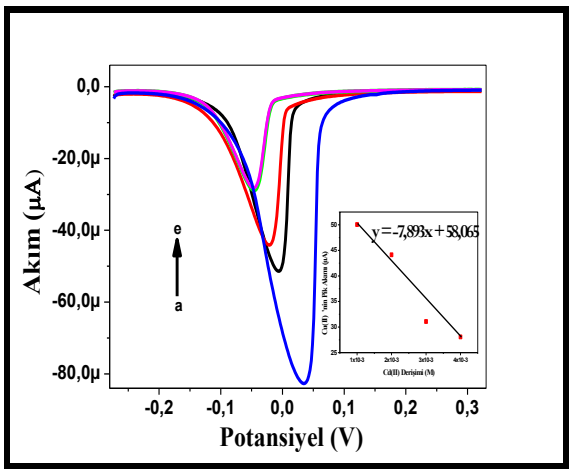
Ortamda sabit konsantrasyonda Cu(II) varken (1.0 mM), artan metal konsantrasyonlarının (1,0 mM–4,0 mM aralığında) Cu(II) iyonlarının elektrokimyasal cevabı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Her bir metal için bu etki ayrı ayrı araştırılarak hangi metalin ne derece etki ettiği ortaya çıkarılmıştır. Tüm ağır metallerin (Zn(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) ve Mn(II)) 1.0 mM konsantrasyonda birlikte bulunmaları durumunda Cu(II) tayinini nasıl etkilediklerini gözlemlemek üzere de bir çözelti karışımı hazırlanmıştır. Geliştirilen GO/GC elektrodun ortamda sabit miktarda (1.0 mM) Cu(II) varken, artan metal konsantrasyonlarının Cu(II) iyonlarına verilen cevap üzerindeki tekli etkileri optimum koşullarda DPV tekniği ile araştırılmış Şekil 4.-77.-4.80'de verilmiştir. Cu(II) iyonlarının elektrokimyasal tayinini en fazla Fe(III) en az ise Zn(II) etkilemiştir. Etki sırası verilecek olursa bu Fe(III)>Mn(II)>Pb(II)>Cd(II)>Zn(II) olarak tespit edilmiştir.



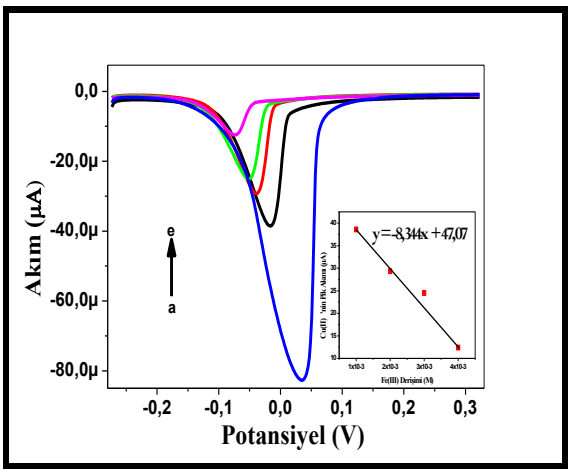
Şekil 4.77 GO/GC yüzeyde pH=5,0 BR tamponunda hazıranan **(a)**1,0 mM $Cu(NO_3)_2$; ortamda 1,0 mM $Cu(NO_3)_2$varken **(b)** 1,0 mM; **(c)** 2,0 mM; **(d)** 3,0 mM; **(e)** 4,0 mM $Zn(NO_3)_2$ ilavesiyle elde edilen karışımda Cu(II) iyonlarının DPV sıyrılma voltamogramları



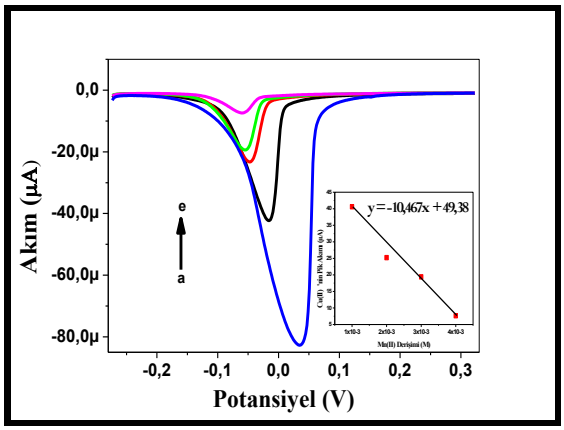
Şekil 4.78 GO/GC yüzeyde pH=5,0 BR tamponunda hazıranan **(a)**1,0 mM $Cu(NO_3)_2$; ortamda 1,0 mM $Cu(NO_3)_2$varken **(b)** 1,0 mM; **(c)** 2,0 mM; **(d)** 3,0 mM; **(e)** 4,0 mM $Pb(NO_3)_2$ ilavesiyle elde edilen karışımda Cu(II) iyonlarının DPV sıyrılma voltamogramları



Şekil 4.79 GO/GC yüzeyde pH=5,0 BR tamponunda hazıranan **(a)**1,0 mM $Cu(NO_3)_2$; ortamda 1,0 mM $Cu(NO_3)_2$varken **(b)** 1,0 mM; **(c)** 2,0 mM; **(d)** 3,0 mM; **(e)** 4,0 mM $Cd(NO_3)_2$ ilavesiyle elde edilen karışımda Cu(II) iyonlarının DPV sıyrılma voltamogramları

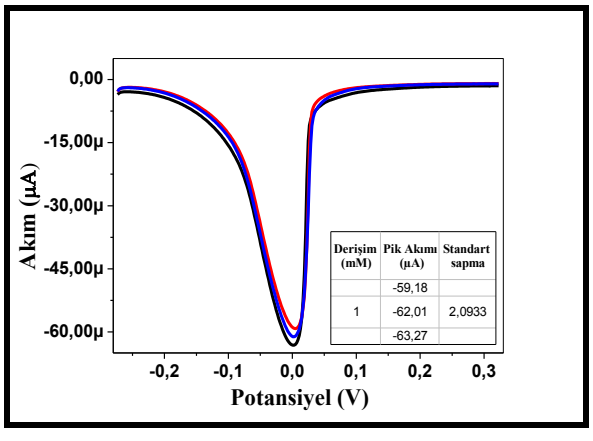


Şekil 4.80 GO/GC yüzeyde pH=5,0 BR tamponunda hazıranan **(a)**1,0 mM $Cu(NO_3)_2$; ortamda 1,0 mM $Cu(NO_3)_2$varken **(b)** 1,0 mM; **(c)** 2,0 mM; **(d)** 3,0 mM; **(e)** 4,0 mM $Fe_2(NO_3)_3$ ilavesiyle elde edilen karışımda Cu(II) iyonlarının DPV sıyrılma voltamogramları

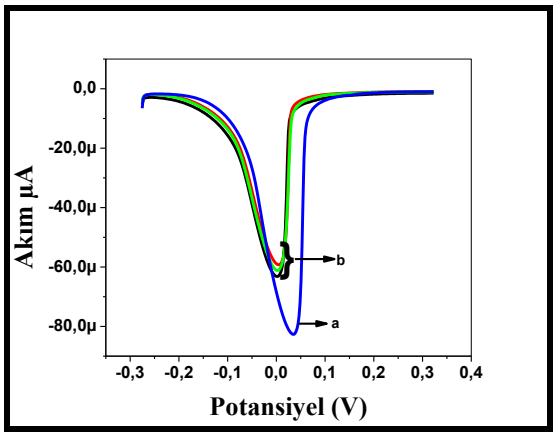


Şekil 4.81 GO/GC yüzeyde pH=5,0 BR tamponunda hazıranan **(a)**1,0 mM $Cu(NO_3)_2$; ortamda 1,0 mM $Cu(NO_3)_2$varken **(b)** 1,0 mM; **(c)** 2,0 mM; **(d)** 3,0 mM; **(e)** 4,0 mM $Mn(NO_3)_2$ ilavesiyle elde edilen karışımda Cu(II) iyonlarının DPV sıyrılma voltamogramları

Ortamda aynı anda farklı metallerin bulunması halinde geliştirilen GO/GC elektrodun Cu(II) iyonlarına karşı gösterdiği hassassiyeti incelemek için iki farklı çözelti hazırlanmıştır. Birincisi eşit konsantrasyonda ($1,0x10^{-3}$ M Zn(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) ve Mn(II) içerirken ikinci çözelti $1,0x10^{-3}$ M Cu(II) iyonlarını içermektedir. Ortamda farklı metal iyonlarının eşit konsantrasyonlarda bulunması durumunda geliştirilen GO/GC sensör Cu(II) iyonlarını belirgin bir şekilde tayin edebilmiştir (Şekil 4.82.). GO/GC yüzeydeki -0H içeren fonksiyonel gruplara Cu(II) iyonlarının diğer metallere kıyasla daha hızlı ve fazla bağlandığını Şekil 4.83'e dayanarak söyleyebiliriz. Üç tekrar ile yapılan sonuçların varyasyon katsayısı %2,09 olarak hesaplanmıştır.



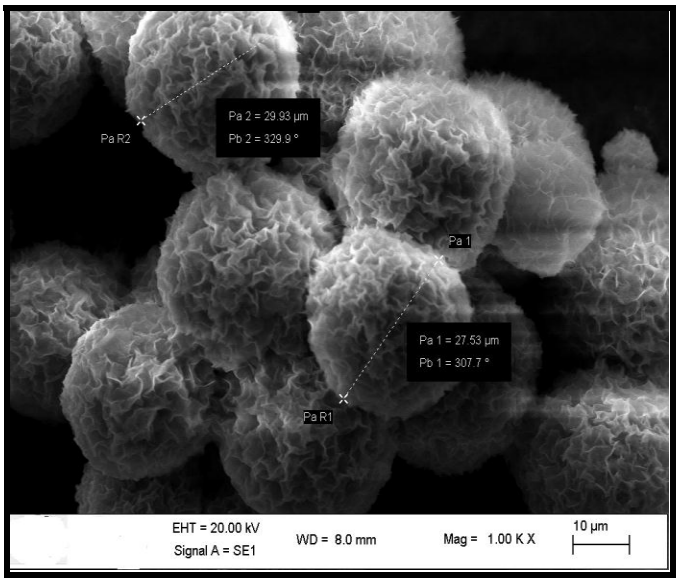
Şekil 4.82 GO/GC yüzeyde, pH=5,0 BR tamponunda hazıranan $1,0\times10^{-3}$ M Cu(II) ve $1,0\times10^{-3}$ M Zn(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) ve Mn(II) iyonları varken ve sonuçların standart sapma tablosu



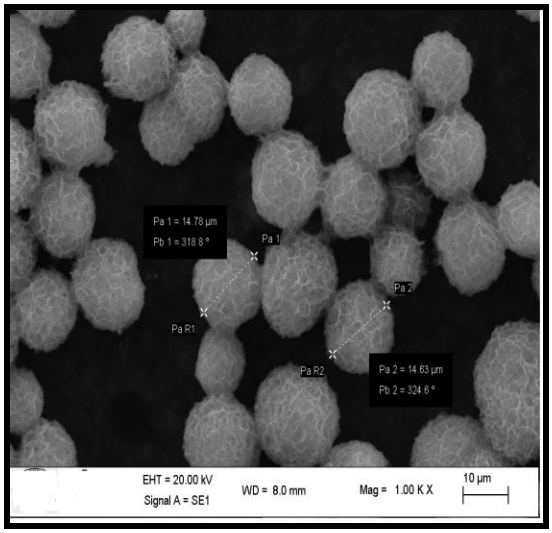
Şekil 4.83 GO/GC yüzeyde, pH=5,0 BR tamponunda hazıranan **(a)**$1,0\times10^{-3}$ M Cu(II) **(b)**$1,0\times10^{-3}$ M Cu(II) ve $1,0\times10^{-3}$ M Zn(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III), Mn(II) iyonlarının etkisi

4.4 Elektrot Yüzeyinin Cu(II) Varlığında SEM Tekniği ile Karakterizasyonu

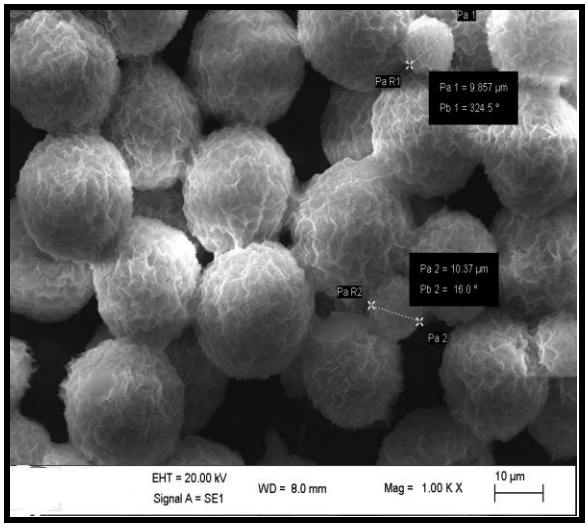
DPV, SWV ve OCP teknikleriyle yapılan çalışmalarda Cu(II) iyonunun farklı tuzlarının hepsine en yüksek cevabı GO/GC yüzeyin verdiği yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir. Bu nedenle GO/GC yüzey optimum koşullarda $CuSO_4.5H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ ve $CuCI_2$ tuz çözeltilerinde bekletilerek Cu(II) iyonlarının 10 µm boyutta SEM görüntüleri alınarak Cu(II) iyonlarının oluşturduğu kümelenmenin çapları ölçülmüştür. Şekil 4.84.'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde $Cu(NO_3)_2$ çözeltisinde bekletilmiş GO/GC yüzeyde 10 µm alanda üstüste birikmiş karnıbahar görünümlü Cu(II) iyonlarının oluşturduğu kümelenmenin ortalama 28,75 µm büyüklüğünde olduğu görülmektedir. Şekil 4.85. incelendiğinde $CuSO_4.5H_2O$ çözeltisinde bekletilmiş GO/GC yüzeyde 10 µm'lik alana seyrek dağılan, keskin hatlara sahip karnıbahar görünümlü Cu(II) iyonlarının oluşturduğu kümelenmenin ortalama 14,70 µm boyutta olduğu görülmektedir. $CuCl_2$ çözeltisinde bekletilmiş GO/GC yüzeyde ise 10 µm boyuta daha yoğun istiflenmiş, hatlarının belirginliği azalan karnıbahar görünümlü Cu(II) iyonlarının oluşturduğu kümelenmenin ortalama 10,11 µm büyüklükte olduğu görülmektedir (Şekil 4.86).



Şekil 4.84 GO/GC yüzeyin optimum koşullarda pH 5,0 olan BR tamponunda hazırlanan $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ çözeltisinde bekletilmesiyle alınan SEM görüntüsünde Cu(II) iyonlarının oluşturduğu kümelenmenin boyutları



Şekil 4.85 GO/GC yüzeyin optimum koşullarda pH 5,0 olan BR tamponunda hazırlanan $CuSO_4.5H_2O$ çözeltisinde bekletilmesiyle alınan SEM görüntüsünde Cu(II) iyonlarının oluşturduğu kümelenmenin boyutları



Şekil 4.86 GO/GC yüzeyin optimum koşullarda pH 5,0 olan BR tamponunda hazırlanan $CuCl_2$ çözeltisinde bekletilmesiyle alınan SEM görüntüsünde Cu(II) iyonlarının oluşturduğu kümelenmenin boyutları

4.5 Cu(II) iyonunun Elektrokimyasal Tayini Üzerinde Anyon Köklerinin Etkileri

Elektrokimyasal tekniklerle yapılan çalışmalarda $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, ve $CuCl_2$ tuzları ile hazırlanan çözeltilerde optimum koşullarda GO/GC yüzeyin bekletilmesiyle sensörün Cu(II) iyonlarına karşı elektrokimyasal hassasiyeti incelenmiştir. Tablo 4.4.'te verilen sonuçlar değerlendirildiğinde elektrokimyasal cevapların sırasıyla $Cu(NO_3)_2$> $CuSO_4$> $CuCl_2$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.4 GO/GC yüzeyin optimum koşullarda $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ ve $CuCl_2$ tuz çözeltilerinde bekletilmesiyle elde edilen elektrokimyasal cevaplar

		DPV (pik akımı µA)	SWV (pik akımı µA)	OCP (pik akımı µV)
$Cu(NO_3)_2$	**Yalın GC**	-6,14	-3,50	94,90
	GO/GC	**-82,60**	**-100,01**	**41,5**
	rGO/GC	-27,7	-37,68	90,88
$CuSO_4$	**Yalın GC**	-2,90	-14,80	111,70
	GO/GC	**-50,56**	**-90,85**	**33,8**
	rGO/GC	-6,69	-34,37	76,50
$CuCl_2$	**Yalın GC**	-6,09	-10,90	47,10
	GO/GC	**-38,17**	**-25,58**	**-10,90**
	rGO/GC	-8,93	-13,30	30,39

Cu(II) katyonu üzerine anyon/anyon gruplarının etkilerinin Pearson'nın sınıflandırdığı sert asit-baz kuramına göre açıklanabileceği düşünülmüştür. Pearson, asitleri sert asit-yumuşak asit olarak sınıflandırdığı gibi bazları da benzer şekilde sınıflandırmıştır. Sert-yumuşak farkı kutuplanmaya (polarizasyona) bağlıdır. Sert asit ve bazlar; elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan, elektron göçü zor olan diğer bir ifadeyle polarlanabilirliği düşük olan atom, molekül ve iyonlardır. Yumuşak asit ve bazlar ise; elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan, elektron göçü kolay olan diğer bir ifadeyle polarlanabilirliği yüksek olan atom, molekül ve iyonlardır. Polarizasyon; iyonik potansiyeli büyük olan katyonların iyonik potansiyeli küçük olan anyon ya da anyon gruplarının yükünü dağıtması-bozmasıdır. Sert atomların polarize olmaları zor yumuşak atomların ki ise kolaydır. Bu nedenle yükü büyük hacmi küçük katyonların (sert atom ve iyonlar) polarize olmaları zor iken hem yükü hem hacmi büyük olan anyonların (yumuşak atom ve iyonlar) polarize olmaları çok kolaydır. İyonik potansiyel [ϕ] ise; net katyon yükünün katyon yarıçapına oranıdır [$\Phi = Z^+/r$]. Sert asit ve bazların iyonik potansiyelleri yüksek, yumuşak asit ve bazların ise iyonik potansiyelleri küçüktür. Pearson ayrıca sert asitlerin sert bazlarla (elektrostatik etkileşim) ve yumuşak asitlerin ise yumuşak bazlarla (kovalent etkileşim) tepkimeye girme yatkınlığında oldukları ilkesini ortaya atmıştır. Sonuç olarak özetlersek, iyonik potansiyeli büyük olan sert asit ile iyonik potansiyeli büyük olan sert baz ve benzer şekilde iyonik potansiyeli küçük olan yumuşak asit ile iyonik potansiyeli küçük olan yumuşak baz termodinamik olarak daha kararlıdır (Tunalı ve Özkar 2011).

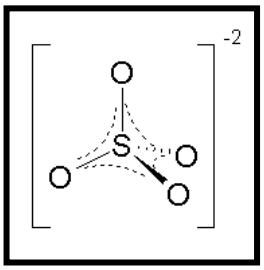
Tüm bunlar göz önüne alındığında çalışmada kullanılan yapıların Pearson'a göre sertlik durumu aşağıdaki gibidir:

Cu^{+2} ⟶ orta sert asit SO_4^{-2} ⟶ sert baz NO_3^- ⟶ sert baz Cl^- ⟶ sert baz

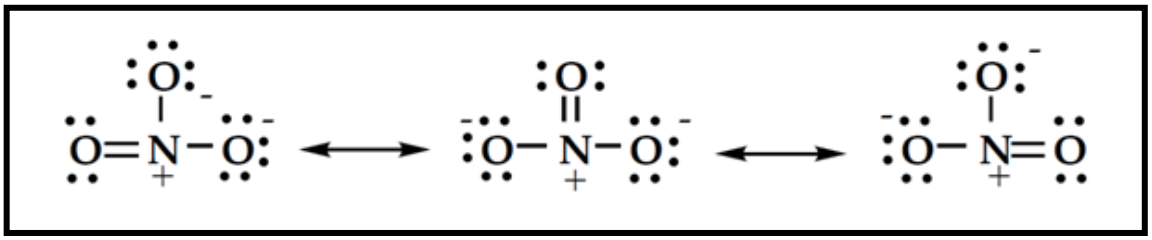
Cu^{+2} katyonu (orta) sert asit olup d orbitalleri içerir. d orbitallerinin perdeleme gücünün [S] az olması sebebiyle Cu^{2+}'nin etkin çekirdek yükü [Z*] görünen yükten daha büyük olur, yarıçapı küçük olur; daha büyük iyonlaşma potansiyeline [ϕ] sahip olur. Klorür (Cl^-), nitrat (NO_3^-) ve sülfat (SO_4^{-2}) anyon/anyon grupları ise sert bazlar olup iyonik potansiyelleri [ϕ] yüksektir. Bu halleriyle (sert asit-sert baz) hepsi termodinamik olarak kararlı görünmektedirler. Aralarındaki farklılığı belirleyen ise anyon/anyon gruplarının, verici atomlarının metal iyonlarına yatkınlıkları açısından sıralanmalarıdır (Tunalı ve Özkar). Klorür anyonunun iyonik potansiyeli, O^{2-} ucundan

bağlı olan nitrat ve sülfat anyon gruplarına göre daha büyük olup (daha sert baz), $CuCI_2$ termodinamik olarak en kararlı yapı olur. Bu nedenle $CuCI_2$'ün elektrokimyasal cevaplarının daha düşük olduğunu söyleyebiliriz. İyonik potansiyelleri daha düşük olan nitrat ve sülfat sert bazlarını ise kendi aralarında, sertlik-yumuşaklık özelliklerini etkileyen nedenlerden bir diğeri olan π bağları ile açıklayabiliriz. Lewis teorisine göre nitrat anyonunun üç rezonans yapısı olması sebebiyle bazlığı azalır; iyonik potansiyeli daha düşük olur. Sülfat anyonu ise tek yapıya sahip olup iyonik potansiyeli daha yüksektir; daha sert bazdır ve sert asit olan Cu^{+2} katyonu ile oluşturduğu yapı $CuSO_4$, termodinamik olarak $Cu(NO_3)_2$'a göre daha kararlı olur (Şekil 4.87. ve Şekil 4.88.). Bu nedenle sülfat tuzunun elektrokimyasal cevaplarının daha düşük olduğunu söyleyebiliriz.

Termodinamik kararlılık sırası $Cu(NO_3)_2<CuSO_4<CuCl_2$ şeklinde olduğundan nitrat tuzunun en yüksek elektrokimyasal cevaplar vermesi beklenilen bir durumdur. Pearson kuramıyla yapılan yorumların elektrokimyasal sonuçlarla uyum içinde olması ayrıca SEM görüntülerinde her bir tuzun farklı bir yapı ve kümelenmeden dolayı oluşan iyonların farklı yarıçaplar vermesi yorumlarımızın birbiri ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.87 Sülfat iyonunun yapısı



Şekil 4.88 Ntrat iyonunun rezonans yapısı

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Temel anlamda 3 bölümden oluşan bu tez çalışmasının;

I. aşamasında; Hummers metodu kullanılarak literatüre paralel olarak grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen maddelerin karakteristik yapılarını aydınlatmak için FTIR, XRD, SEM TG/DTA analizleri yapılmıştır.

- ✓ FTIR-ATR spektrumlarında saf grafit yapısında gözlenmeyen OH gerilme titreşimi, C=O, C=C ve C-O titreşimini içeren fonksiyonel gruplar GO'in FTIR spektrumunda net olarak görülmüştür. İndirgenmiş grafen oksitin FTIR-ATR spektrumunda ise OH gerilme titreşimi C=O, C=C ve C-O içeren fonksiyonel grupların piklerleri net olarak görülmüştür. Grafit, GO ve rGO'in çakıştırılmasıyla rGO üzerindeki oksijenli fonksiyonel grupların pik yoğunluklarının azaldığı daha net görülmektedir.

- ✓ XRD spektrumları incelendiğinde, grafitte görülen keskin pikin kabyolarak $12{,}47^0$'da başka bir pik oluşturması grafitin okside olarak GO yapısına dönüştüğünü ve indirgenme sonrası ise tamamen kaybolması rGO yapısına dönüştüğü net olarak görülmüş ve litaratürde yapılan pik yorumlarıyla karşılaştırıldığında (002) kristal yapısı ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

- ✓ TGA sonuçları incelendiğinde hem grafen oksit hem de grafen 600^0C'nin üzerinde %90'ın üzerinde bir kütle kaybıyla bozunurken grafit yaklaşık 600^0C'de ortamda bulunan oksijen ile tepkimeye girerek %75'lik bir kütle kaybıyla bozunmuştur. Bu sonuçlar grafitik yapının kararlılığını koruduğunu grafen oksit yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel grupların indirgenmiş grafen oksit yapısında bir miktar kaldığı şeklinde açıklanabilir.

- ✓ SEM görüntüleri incelendiğinde grafitteki düzenli tabakaların yerini düzensiz ve rastgele yerleşmiş tabakalara bırakmasıyla GO oluşumu ve yeniden tabakalarının paket yapısının bir miktar oluşması ise grafenleşme işleminin gerçekleştiğini morfolojik olarak göstermiştir.

II. aşamasında; sentezlenen GO ve rGO'nun GC elektrot yüzeylerine immobilize edilerek modifiye yüzeyler elde edilmiş, elde edilen GO/GC ve rGO/GC elektrot yüzeyleri SEM, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopi teknikleri ile karakterize edilerek yalın yüzeye ait sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

✓ SEM sonuçları incelendiğinde yalın GC yüzeyin temiz ve homojen olduğunu ve yüzeyin GO ile modifiye edilmesi sonucu elde edilen GO/GC yüzeyde tabakalaşmanın net olmadığı, rGO ile modifiye edilen GC yüzeyde tabakaların daha belirgin hale gelerek yaprakçıklar şeklinde olduğu görülmüştür. Böylece yalın GC, GO/GC, rGO/GC yüzeylerin farklı yüzeyler olduğu morfolojik olarak gösterilmiştir.

✓ CV tekniği ile yapılan çalışmalarda ferrosen ve ferrisiyanür redoks problarına ait yalın GC, GO/GC ve rGO/GC yüzeylerin karşılaştırmalı sonuçlarının birbiriyle uyum içinde olduğu görülmüştür. rGO modifiye yüzeyin elektroaktif olan bu proplara verdiği cevapların yalın GC yüzeyden farklı olarak çok yüksek bir kapasitif akım ve artık akımın büyümesine sebep olması grafenin karakteristik bir özelliği olarak açıklanabilir. GO ve rGO modifiye edilen GC elektrot yüzeylerinde farklı pH değerlerine sahip BR ortamında hazırlanan ferrisiyanür probunda alınan voltamogramların yalın GC yüzeyde elde edilenlerden farklı olduğu GC yüzeyde film oluşumunun gerçekleştiğini gösterniştir. GO ve rGO modifiye edilmiş yüzeylerde Randles–Sevcik eşitliğinden yararlanılarak tarama hızının kare köküne karşı redoks çiftleri için ölçülen pik akımları karşılaştırılmış ve sonuçlar elektron transferinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

✓ EIS tekniği ile yapılan karekterizasyon sonuçlarında yalın GC elektrot yüzeyin ferri/ferrosiyanür redoks çiftinin elektron transferine karşı herhangi bir direnç göstermediği GO/GC elektrot yüzeyin elektron transferine karşı bir direnç gösterdiği ancak rGO/GC yüzeyin elektron transferine daha çok izin verdiği tespit edilmiştir. Bu durum ferrosen ve ferrisiyanür redoks problarına ait voltamgramlarda da gözlendiği için dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan karakterizasyon sonuçlarında sahip olduğumuz düşünce elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğine ait karakterizasyon sonuçları ile de desteklenmiştir. Böylece elde edilen sonuçlar ve sonuçlara dair yapılan yorumların ilgili çalışmalarla uyum içerisinde olduğunu söyleyebiliriz.

III. aşamasında; GO/GC ve rGO/GC elektrot yüzeylerinde elektrokimyasal olarak Cu(II) iyonunun tayini DPV, SWV ve OCP teknikleri ile elektrokimyasal olarak çalışılmış, sensör hassasiyetine girişim yapan diğer metallerinin etkisi, tekrarlanabilirlik ve kararlılık çalışmaları DPV tekniği ile incelenmiş ve yalın GC, GO/GC, rGO/GC elektrot yüzeylerinin morfolojileri SEM tekniği ile aydınlatılmıştır.

✓ DPV, SWV, OCP teknikleriyle yapılan çalışmalarda Cu(II) iyonlarına en duyarlı yüzeyin GO/GC yüzey olduğu tespit edilmiş ve bu yüzeyde tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar elde edilmiştir.

✓ DPV tekniği ile yapılan çalışmalarda Cu(II)'nin elektrokimyasal tayinine Zn(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) ve Mn(II) gibi ağır metal türlerinin etkileri, her bir metalin ayrı ayrı ve ortamda beraber bulunmaları durumunda incelenmiş ve tayini en fazla Fe(III) en az ise Zn(II) metalinin etkilediği tespit edilmiştir. Etki sırası ise Fe(III), Mn(II), Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) olarak belirlenmiştir. GO/GC yüzeyindeki -0H içeren fonksiyonel gruplara Cu(II) iyonlarının diğer metallere kıyasla daha hızlı ve fazla bağlandığı tespit edildiğinden çalışılan bu iyonlarının Cu(II) iyonunun tayinini tamamen engellemediğini söyleyebiliriz.

✓ GO/GC yüzey optimum şartlarda farklı Cu(II) tuz çözeltilerinde ayrı ayrı bekletildikten sonra 10 µm alanda SEM görüntüleri alınmış ve Cu(II) iyonlarının çapları ölçülmüştür. $CuSO_4.5H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ ve $CuCI_2$ $Cu(NO_3)_2$ tuzları ile alınan her sonuçta GO/GC yüzeydeki Cu(II) iyonlarının miktarı, dağılımı, şekil yapısı ve büyüklüğü farklılık göstermiştir. Dolayısıyla alınan farklı morfolojik sonuçlar, ilgili çalışmalarların yorumları ile uyum içerisinde olduğunu göstermiştir.

✓ GO/GC yüzeyde optimum şartlarda $CuSO_4.5H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ ve $CuCI_2$ tuzları kullanılarak DPV, SWV ve OCP teknikleri ile Cu(II) hassasiyetleri elektrokimyasal olarak incelenmiş sonuçlar karşılaştırılmış ve anyon köklerinin Cu^{+2} metali üzerindeki etkisi ilk kez bu tez çalışmasında incelenmiştir. Alınan elektrokimyasal cevapların teorik anorganik açıklamalar ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Böylece insan ve çevre sağlığını tehdit eden ağır metallerden Cu(II) iyonun elektrokimyasal tayini için sensör tasarımı geliştiştirilerek, elektrokimyasal tekniklerden elde sonuçları anorganik teorisiyle karşılaştırarak multidisipliner bir platforma pencere açmış bulunmaktayız.

5.2 Öneriler

Yirminci yüzyıla damgasını vuran bilim ve teknolojik gelişmeler siyasi, toplumsal ve ekonomik dönüşümleri de beraberinde getirmiştir. Günümüzde her şey baş döndürücü bir hızla gelişmektedir. 1870'lerde Amerika Birleşik Devletleri'nde ve bazı Batı Avrupa ülkelerinde başlayan sanayi devriminin sağladığı teknik olanaklar sayesinde insan yaşamında meydana gelen değişimin ivmesi giderek artmaktadır. Ülkelerin ekonomik kalkınmasının bilim teknoloji ile yakın bir ilişki içinde olduğu yadsınamayacak bir gerçektir. Gelişmiş ülkeler kategorisinde yer alan ülkelerin tamamı aynı zamanda gelişmiş sanayi ülkeleridir. Küreselleşen dünyada daha fazla rekabet gücüne sahip olmak, istikrarlı ve sürdürülebilir bir kalkınma sürecini gerçekleştirmek isteyen ülkelerin bilim, teknoloji ve yenilik içerikli tüm tasarımları bağlantılı bir biçimde ele almaları gerekmektedir. Bu noktada son yılların güncel konularından biri olan ve geleceğe dair ülkeler arası yüksek öneme sahip olacağı aşikar olan nanoteknoloji alanında sunulan, nanomalzemelerin üretimi ve bu amaçla nanoyapılar arasında en dikkat çekici malzeme olan grafen ve grafen oksitin uygulanabilirliliğinin araştırılması üzerine kurulu olan bu çalışmanın bu alanda çalışmalar yapan araştırmacılara faydalı olacağını ümit ediyoruz. Bu düşüncemiz doğrultusunda insan ve çevre sağlığını tehdit eden ağır metallerin tayini için ucuz ve uygulanabilirliği kolay elektrokimyasal yöntemlerin sensör tasarımlarında kullanılması ve bunun günümüzde büyük öneme sahip nanoyapılarla gerçekleştirilmesi, böylece nanoyapıların uygulanabilirliliğinin araştırılması ve bilim-teknoloji birlikteliğinden yararlanarak nanoyapıların uygulamalarıyla günlük hayata aktarılması çalışmaya ait gelecek önerilerimiz arasındadır.

KAYNAKLAR

Alanyalıoğlu, M., Segura, J.J., Oro-Sole, J., Casan-Pastor, N., 2012, The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes, Carbon, 50 (1), 142-52.

Allen, M.J., Tung, V.C., Kaner, R.B., 2009, Honeycomb carbon: A review of graphene. Chemical reviews, 110 (1), 132-45.

Alwarappan, S., Boyapalle, S., Kumar, A., Li, C.Z., Mohapatra S, 2012, Comparative study of single-, few-, and multilayered graphene toward enzyme conjugation and electrochemical response, The Journal of Physical Chemistry C, 116 (11), 6556-9.

Anonymoys 2014. http://en.wikipedia.org/wiki/GrapheneAssali, M., Leal, M.P., Fernandez, I., Khiar, N., 2013, Synthesis and non-covalent functionalization of carbon nanotubes rings: new nanomaterials with lectin affinity, Nanotechnology, 24 (8), 085604.

Aydoğdu, E., 2011, "Nanoteknoloji, Nanobilim ve Analitik Kimyadaki Kullanım Alanları", Yüksek Lisans, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 11-12.

Balcı, H., 2006. Akıllı (Fonksiyonel) Tekstiller, Seçilmiş Kumaşlarda Antibakteriyel Apre ve Performans Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Adana, 13-20.

Banat, K., Howari, F., Al-Hamad, A., 2005, Heavy metals in urban soils of central Jordan: should we worry about their environmental risks? Environmental Research, 97 (3), 258-73.

Bilici, E., 2012 1-Aminoindanın Camsı Karbon (GC) Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal Yükseltgenmesiyle Bir Yeni Elektrodun Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Biercuk, M., Llaguno, M.C., Radosavljevic M, Hyun J, Johnson A.T., Fischer J.E., 2002, Carbon nanotube composites for thermal management, Applied physics letters, 80 (15), 2767-9.

Bokobza, L, Bruneel, J.L., Couzi, M., 2014, Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolitic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites, Vibrational Spectroscopy, 74, 57-63.

Bruins, M.R., Kapil, S., Oehme, F.W., 2000, Microbial resistance to metals in the environment, Ecotoxicology and environmental safety, 45 (3), 198-207.

Celep Ş., 2007, Nanoteknoloji Ve Tekstilde Uygulama Alanları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 20-23.

Chen, D., Feng, H., Li, J., 2012, Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications, Chemical reviews, 112 (11), 6027-53.

Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y.S., 2010, Synthesis of graphene and its applications: a review, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 35, 1.

Chuah, T., Jumasiah, A., Azni, I., Katayon, S., Choong, S.T., 2005, Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. Desalination, 175 (3), 305-16.

Çıracı, S., 2007, 21. Yüzyılda Yeni Bir Sanayi Devrimi: Nanoteknoloji. Bilim ve Ütopya, 4-11.

Dai, H., 2001, Carbon nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application, Topics in Applied Physics, 17-36.

Ding, R., Luo, Z., Ma, X., Fan, X., Xue, L., Lin, X., Chen, S., 2015, High Sensitive Sensor Fabricated by Reduced Graphene Oxide/Polyvinyl Butyral Nanofibers for Detecting Cu (II) in Water, International journal of analytical chemistry, http://dx.doi.org/10.1155/2015/723276, 7.

Doğan, H.,Ö., Ekinci, D., Demir, Ü., 2013, Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide, Surface Science, 611, 54-9.

Dresselhaus, M., Jorio, A., Saito, R., 2010, Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy. Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 1 (1), 89-108.

Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2010,. The chemistry of graphene oxide, Chemical Society Reviews, 39 (1), 228-40.

Du, X., Skachko, I., Barker, A., Andrei, E.Y., 2008, Approaching ballistic transport in suspended graphene, Nature nanotechnology, 3 (8), 491-5.

Edwards, R.S., Coleman, K.S., 2013, Graphene synthesis: relationship to applications, Nanoscale, 5 (1), 38-51.

Elias, D., Nair, R., Mohiuddin, T., Morozov, S., Blake, P., Halsall, M., Ferrari, A., Boukhvalov, D., Katsnelson, M., Geim, A., 2009, Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane, Science, 323 (5914), 610-3.

Emerich, D.F., Halberstadt, C., Thanos, C., 2007, Role of nanobiotechnology in cell-based nanomedicine: A concise review. Journal of Biomedical Nanotechnology, 3 (3), 235-44.

Fang, Q., Chen, B., 2014, Self-assembly of graphene oxide aerogels by layered double hydroxides cross-linking and their application in water purification, Journal of Materials Chemistry A, 2 (23), 8941-51.

Fernandez, M. M., Guardia, L., Paredes, J., Villar, R. S., Solis, F.P., Martinez, A.A., Tascon, J., 2010, Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (14), 6426-32.

Geim, A.K., Novoselov, K.S., 2007, The rise of graphene, Nature materials, 6 (3), 183-91.

Geng, Y., Wang, S.J., Kim, J.K., 2009, Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. Journal of colloid and interface science, 336 (2) 592-8.

Goenka, S., Sant, V., Sant, S., 2014, Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. Journal of Controlled Release, 173, 75-88.

Gomez, N.C., Weitz, R.T., Bittner, A.M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., Kern, K., 2007, Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets, Nano letters, 7 (11), 3499-503.

Göker, A., 2009, Öngörülen Geleceği Yaratabilmek-Ulusların Bilim, Teknoloji ve İnovasyon Stratejileri/Politikaları, 6.Ulusal Sempozyum, Ankara, 2.

Guo, H.L., Wang, X.F., Qian, Q.Y., Wang, F.B., Xia, X.H., 2009, A green approach to the synthesis of graphene nanosheets, ACS nano, 3 (9), 2653-9.

Gupta, V.K., Yola, M.L., Atar, N., Üstundağ, Z., Solak, A.O., 2013, A novel sensitive Cu (II) and Cd (II) nanosensor platform: graphene oxide terminated p-aminophenyl modified glassy carbon surface, Electrochimica Acta, 112, 541-8.

Gurunathan, S., Han, J.W., Park, J.H., Eppakayala, V., Kim, J.H., 2014, Ginkgo biloba: a natural reducing agent for the synthesis of cytocompatible graphene. International journal of nanomedicine, 9, 363.

Hallam, P.M., Riehl, B.L., Riehl, B.D., Banks C.E., 2011, Solid carbon nanorod whiskers: application to the electrochemical sensing of biologically relevant molecules, RSC Advances, 1 (1), 93-9.

Hammel, E., Tang, X., Trampert, M., Schmitt, T., Mauthner, K., Eder, A., Pötschke, P., 2004, Carbon nanofibers for composite applications, Carbon, 42 (5), 1153-8.

Hata, K., Futaba, D.N., Mizuno K, Namai T, Yumura M, Iijima S, 2004, Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes, Science, 306 (5700), 1362-4.

Hilder, M., Winther, J. B., Li, D., Forsyth, M.,MacFarlane, D.R., 2011, Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions, Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (20), 9187-93.

Hofmann, U., Holst, R., 1939, Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 72 (4), 754-71.

Hsieh, A.G., Punckt, C., Korkut, S., Aksay, I.A., 2013, Adsorption of sodium dodecyl sulfate on functionalized graphene measured by conductometric titration, The Journal of Physical Chemistry B, 117 (26), 7950-8.

Huang, J., Zheng, Q., Kim, J.K., Li, Z., 2013, A molecular beacon and graphene oxide-based fluorescent biosensor for Cu 2^{+} detection, Biosensors and Bioelectronics, 43, 379-83.

Hummers, W.S., Offeman, R.E., 1958, Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society, 80 (6), 1339-1339.

Ilgaz, T., 2006. Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Yeri, Tekstil İşveren, 3-4.

Jeong, H.K., Lee, Y.P., Jin, M.H., Kim, E.S., Bae, J.J., Lee, Y.H., 2009, Thermal stability of graphite oxide, Chemical physics letters, 470 (4), 255-8.

Jeong, H.K., Lee, Y.P., Lahaye, R.J., Park, M.H., An, K.H., Kim, I.J., Yang, C.W., Park, C.Y., Ruoff, R.S., Lee, Y.H., 2008, Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. Journal of the American Chemical Society, 130 (4), 1362-6.

Jiang, T., Liu, W., Mao, Y., Zhang, L., Cheng, J., Gong, M., Zhao, H., Dai, L., Zhang, S., Zhao, Q., 2015, Adsorption behavior of copper ions from aqueous solution onto graphene oxide–CdS composite, Chemical Engineering Journal, 259, 603-10.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2004, Metallerin çevresel etkileri-I, Metalurji Dergisi, 136, 47-53.

Kaminska, I., Das, M.R., Coffinier, Y., Niedziolka, J.J., Sobczak, J., Woisel, P., Lyskawa, J., Opallo, M., Boukherroub, R., Szunerits, S., 2012, Reduction and functionalization of graphene oxide sheets using biomimetic dopamine derivatives in one step, ACS applied materials & interfaces, 4 (2), 1016-20.

Katsnelson, M.I., 2007, Graphene: carbon in two dimensions, Materials today, 10 (1), 20-7.

Kędziora, A., Gorzelanczyk, K., Bugla,P.G., 2013, Positive and negative aspects of silver nanoparticles usage, Biology International, 53, 67-76.

Khan, S.U., Kim, J.K., 2011, Impact and delamination failure of multiscale carbon nanotube-fiber reinforced polymer composites, International Journal of Aeronautical and Space Sciences, 12 (2), 115-33.

Kholmanov, I.N., Domingues, S.H., Chou, H., Wang, X., Tan, C., Kim, J.Y., Li, H., Piner, R., Zarbin, A.J., Ruoff, R.S., 2013, Reduced graphene oxide/copper nanowire hybrid films as high-performance transparent electrodes, ACS nano, 7 (2), 1811-6.

Kilbrid, B., Coleman, J., Fraysse, J., Fournet, P., Cadek, M., Drury, A., Hutzler, S., Roth, S., Blau, W., 2002, Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films, Journal of Applied Physics, 92 (7), 4024-30.

Kim, K., Lee, T.H., Santos, E.J., Jo, P.S., Salleo, A., Nishi, Y., Bao, Z., 2015, Structural and Electrical Investigation of C60–Graphene Vertical Heterostructures, ACS nano, 9 (6), 5922-8.

Kwon, K.C., Kim, S., Kim, C., Lee, J.L., Kim, S.Y., 2014, Fluoropolymer-assisted graphene electrode for organic light-emitting diodes, Organic Electronics, 15 (11), 3154-61.

Lerf, A., Buchsteiner, A., Pieper, J., Schöttl, S., Dekany, I., Szabo, T., Boehm, H., 2006, Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67 (5), 1106-10.

Li, S.J., Xia, N., Lv, X.L., Zhao, M.M., Yuan, B.Q., Pang, H., 2014, A facile one-step electrochemical synthesis of graphene/NiO nanocomposites as efficient electrocatalyst for glucose and methanol. Sensors and Actuators B: Chemical, 190, 809-17.

Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., Piner, R.D., Colombo, L., Ruoff, R.S., 2009, Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes, Nano letters, 9 (12), 4359-63.

Li, Z., He, M., Xu, D., Liu, Z., 2014, Graphene materials-based energy acceptor systems and sensors, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 18, 1-17.

Lin, Y.M., Dimitrakopoulos, C., Jenkins, K.A., Farmer, D.B., Chiu, H.Y., Grill, A., Avouris, P., 2010, 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene, Science, 327 (5966), 662-662.

Liu, P., Zhang, Y., Lu, C., 2005, Atomistic simulations of formation and stability of carbon nanorings, Physical Review B, 72 (11), 115408.

Liu, Y., Kumar, S., 2012, Recent progress in fabrication, structure, and properties of carbon fibers, Polymer Reviews, 52 (3), 234-58.

Lomeda, J.R., Doyle, C.D., Kosynkin, D.V., Hwang, W.F., Tour, J.M., 2008, Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets, Journal of the American Chemical Society, 130 (48), 16201-6.

Luo, L., Zhu, L., Wang, Z., 2012, Nonenzymatic amperometric determination of glucose by CuO nanocubes–graphene nanocomposite modified electrode, Bioelectrochemistry, 88, 156-63.

Lü, M., Li, J., Yang, X., Zhang, C., Yang, J., Hu, H., Wang, X., 2013, Applications of graphene-based materials in environmental protection and detection, Chinese Science Bulletin, 58 (22), 2698-710.

Mao, S., Pu, H., Chen, J., 2012, Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress, Rsc Advances, 2 (7), 2643-62.

Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., 2010, Improved synthesis of graphene oxide, ACS nano, 4 (8), 4806-14.

Martel, R., Shea, H.R., Avouris, P., 1999, Rings of single-walled carbon nanotubes, Nature, 398 (6725), 299-299.

Mermoux, M., Chabre, Y., Rousseau, A., 1999, FTIR and 13 C NMR study of graphite oxide, Carbon, 29 (3), 469-74.

Molina, A., Gonzalez, J., Laborda, E., Compton, R., 2013, On the meaning of the diffusion layer thickness for slow electrode reactions, Physical Chemistry Chemical Physics, 15 (7), 2381-8.

Molina, J., Fernandez, J., Garcia, C., Rio, A., Bonastre, J., Cases, F., 2015, Electrochemical characterization of electrochemically reduced graphene coatings on platinum, Electrochemical study of dye adsorption. Electrochimica Acta, 166, 54-63.

Muralikrishna S, Sureshkumar K, Varley TS, Nagaraju D, Ramakrishnappa T, 2014. In situ reduction and functionalization of graphene oxide with L-cysteine for simultaneous electrochemical determination of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II) ions. Analytical Methods, 6, 21, 8698-705.

Nagajyoti, P., Lee, K., Sreekanth, T., 2010, Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review, Environmental Chemistry Letters, 8 (3), 199-216.

Nair, R., Wu, H., Jayaram, P., Grigorieva, I., Geim, A., 2012, Unimpeded permeation of water through helium-leak–tight graphene-based membranes, Science, 335 (6067), 442-4.

Neto, A.C., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K.S., Geim, A.K., 2009, The electronic properties of graphene, Reviews of modern physics, 81 (1), 109.

Ng, A.M., Lim, C.T., Low, H.Y., Loh, K.P., 2015, Highly sensitive reduced graphene oxide microelectrode array sensor, Biosensors and Bioelectronics, 65, 265-73.

Niu, J.J., Wang, J.N., 2008, Activated carbon nanotubes-supported catalyst in fuel cells, Electrochimica Acta, 53 (27), 8058-63.

Novikov, D., 2007, Elastic scattering theory and transport in graphene, Physical Review B, 76 (24), 245435.

Novoselov, K., Geim, A.K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., Dubonos, S., Firsov, A., 2005, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, Nature, 438 (7065), 197-200.

Novoselov, K.S., Fal, V., Colombo, L., Gellert, P., Schwab, M., Kim, K., 2012, A roadmap for graphene, Nature, 490 (7419), 192-200.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., Grigorieva, I., Firsov, A., 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films. science, 306 (5696), 666-9.

Obraztsov, A., Obraztsova, E., Tyurnina, A., Zolotukhin, A., 2007, Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness, Carbon, 45 (10), 2017-21.

Olivia, H., Sarada, B., Shin, D., Rao, T., Fujishima, A., 2002, Selective amperometric detection of dopamine using OPPy-modified diamond microsensor system, Analyst, 127 (12), 1572-5.

Özdemir, M. N., 2014, Fikri mülkiyet hakalrının ticarileştirilmesi, TÜSİAD-T/2014, 10.

Özdoğan, E.D., Seventekin, N., 2006, Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları.

Öztürk, D.H., 2014, Grafit oksitin elektrokimyasal indirgemesi ile grafen ve metal grafen kompozit sentezi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Erzurum, 3-7.

Pan, D., Wang, S., Zhao, B., Wu, M., Zhang, H., Wang, Y., Jiao, Z., 2009, Li storage properties of disordered graphene nanosheets, Chemistry of Materials, 21 (14), 3136-42.

Paredes, J., Villar, R.S., Solis, F.P,, Martinez, A.A., Tascon, J., 2009, Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide, Langmuir, 25 (10), 5957-68.

Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R.D., An, S.J., Li, X., Velamakanni, A., Ruoff, R.S., 2009, Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents, Nano letters, 9 (4), 1593-7.

Pei, S., Cheng, H.M., 2012, The reduction of graphene oxide, Carbon, 50 (9), 3210-28.

Penu, R., Obreja, A., Patroi, D., Diaconu, M., Radu, G.L., 2015, Graphene and gold nanoparticles based reagentless biodevice for phenolic endocrine disruptors monitoring, Microchemical Journal, 121, 130-5.

Pourjavid, M.R., Sehat, A.A., Hosseini, M.H., Rezaee, M., Arabieh, M., Yousefi, S.R., Jamali, M.R., 2014, Use of 2-(tert-butoxy)-N-(3-carbamothioylphenyl) acetamide and graphene oxide for separation and preconcentration of Fe (III), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) ions in different samples, Chinese Chemical Letters, 25 (5), 791-3.

Rao, C., Sood, A., Subrahmanyam, K., Govindaraj, A., 2009, Graphene: The New Two-Dimensional Nanomateria, Angewandte Chemie International Edition, 48 (42), 7752-77.

Rao, C., Sood, A., Voggu, R., Subrahmanyam, K., 2010, Some novel attributes of graphene, The Journal of Physical Chemistry Letters, 1 (2), 572-80.

Ritikos, R., Rahman, S.A., Gani, S.M.A., Muhamad, M.R., Yap, Y.K., 2011, Catalyst-free formation of vertically-aligned carbon nanorods as induced by nitrogen incorporation, Carbon, 49 (6), 1842-8.

Roco, M., 1999, Nanotechnology: Shaping the World Atom by Atom. National Science and Technology Council, The Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering, and Technology, Washington, DC.

Roen, L., Paik, C., Jarvi, T., 2004, Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes, Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (1), 19-22.

Ruess, G., 1947, Über das graphitoxyhydroxyd (graphitoxyd). Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 76 (1947), 381.

Qian, H., Greenhalgh, E.S., Shaffer, M.S., Bismarck, A., 2010, Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review, Journal of Materials Chemistry, 20 (23), 4751-62.

Qu, X., Alvarez, P.J., Li, Q., 2013, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, Water research, 47 (12), 3931-46.

Sanchez, V.C., Jachak, A., Hurt, R.H., Kane, A.B., 2011, Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review, Chemical research in toxicology, 25 (1), 15-34.

Saner, B., Okyay, F., Yürüm, Y., 2010,. Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite, Fuel, 89 (8), 1903-10.

Sanguansak, Y., Srimuk, P., Krittayavathananon, A., Luanwuthi, S., Chinvipas, N., Chiochan, P., Khuntilo, J., Klunbud, P., Mungcharoen, T., Sawangphruk, M., 2014,

Permselective properties of graphene oxide and reduced graphene oxide electrodes, Carbon, 68, 662-9.

Sarma, S.D., Adam, S., Hwang, E., Rossi, E., 2011, Electronic transport in two-dimensional graphene, Reviews of Modern Physics, 8 (2), 407.

Sawangphruk, M., Foord, J.S., 2010, Permselective properties of polystyrene opal films at diamond electrode surfaces, Physical Chemistry Chemical Physics, 12 (28), 7856-64.

Shan, C., Yang, H., Han, D., Zhang, Q., Ivaska, A., Niu, L., 2009, Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine, Langmuir, 25 (20), 12030-3.

Shan, C., Yang, H., Song, J., Han, D., Ivaska, A., Niu, L., 2009, Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene, Analytical Chemistry, 81 (6), 2378-82.

Sharifzadeh, M., 2006, Cronus Capital Markets, Nanotechnology Sector Report, 1st Quarter.

Shi, J., Guo, J., Bai, G., Chan, C., Liu, X., Ye, W., Hao, J., Chen, S., Yang, M., 2015, A graphene oxide based fluorescence resonance energy transfer (FRET) biosensor for ultrasensitive detection of botulinum neurotoxin A (BoNT/A) enzymatic activity, Biosensors and Bioelectronics, 65, 238-44.

Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I., Seal, S., 2011, Graphene based materials: past, present and future, Progress in Materials Science, 56 (8), 1178-271.

Sreeprasad, T., Samal, A., Pradeep, T., 2009, Tellurium nanowire-induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf-like graphenic structures, The Journal of Physical Chemistry C, 113 (5), 1727-37.

Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., 2006, Graphene-based composite materials, Nature, 442 (7100), 282-6.

Staudenmaier, L., 1899, Verfahren zur darstellung der graphitsäure, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 32 (2), 1394-9.

Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R.S., 2008, Graphene-based ultracapacitors, Nano letters, 8 (10), 3498-502.

Süfer, Ö., Karakaya, S., 2011, Gıda Endüstrisi ve Nanoteknoloji: Durum Tespiti ve Gelecek, Akademik Gıda, 96, 81-88.

Szabo, T., Berkesi, O., Forgo, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., Dekany, I., 2006, Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, Chemistry of materials, 18 (11), 2740-9.

Tabrizi, M.A., Varkani, J.N., 2014, Green synthesis of reduced graphene oxide decorated with gold nanoparticles and its glucose sensing application, Sensors and Actuators B: Chemical, 202, 475-82.

Tessonnier, J.P., Su, D.S., 2011, Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes: a review, Chem Sus Chem, 4 (7), 824-47.

Thielemans, W., Warbey, C.R., Walsh, D.A., 2009, Permselective nanostructured membranes based on cellulose nanowhiskers, Green Chemistry, 11 (4), 531-7.

Tian, J., Li, H., Xing, Z., Wang, L., Luo, Y., Asiri, A.M., Al,Y.O., Sun, X., 2012, One-pot green hydrothermal synthesis of CuO–Cu_2O–Cu nanorod-decorated reduced graphene oxide composites and their application in photocurrent generation, Catalysis Science & Technology, 2 (11), 2227-30.

Tominaga, M., Suzuki, K., Murase, T., Fujita, M., 2005, 24-Fold endohedral functionalization of a self-assembled M12L24 coordination nanoball, Journal of the American Chemical Society, 127 (34), 11950-1.

Tunalı, N.K., Özkar, S., 2011, Anorganik Kimya 6. Baskı, 215-216.

TÜBİTAK, 2004, Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları: 2003-2023 Strateji Belgesi, 9-10.

TÜBİTAK-ARDEB BT0301, 2014, Grafen Çağrı Metni.

TÜBİTAK, 2006, AB 6.Çerçeve Programına Türkiye'nin Katılımı-Organizasyon Tiplerine Göre Dağılım Analizi, Ankara.

TÜSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi, 2011, Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, 98-99.

TÜSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi, 2011, Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, 102-103.

TÜSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi, 2011, Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, 103-104.

Uddin, A.I., Phan, D.T., Chung, G.S., 2015, Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid, Sensors and Actuators B: Chemical, 207, 362-9.

Üreyen, M.E., 2006, Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. Gemsan Teknik Bülten, 2-7.

Wang, C., Li, D., Too, C.O., Wallace, G.G., 2009, Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries, Chemistry of Materials, 21 (13), 2604-6.

Wang, F., Gu, Z., Lei, W., Wang, W., Xia, X., Hao, Q., 2014, Graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of copper (II) ions, Sensors and Actuators B: Chemical, 190, 516-22.

Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., Yao, J., 2008, Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (22), 8192-5.

Wang, S., Wang, Y., Zhou, L., Li, J., Wang, S., Liu, H., 2014, Fabrication of an effective electrochemical platform based on graphene and AuNPs for high sensitive detection of trace Cu^{2+}, Electrochimica Acta, 132, 7-14.

Wang, Y., Zhang, D., Wu, J., 2012, Electrocatalytic oxidation of kojic acid at a reduced graphene sheet modified glassy carbon electrode, Journal of Electroanalytical Chemistry, 664, 111-6.

Wang, Z., Zhou, X., Zhang, J., Boey, F., Zhang, H., 2009, Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase, The Journal of Physical Chemistry C, 113 (32), 14071-5.

Wei, H., Van, D., Ven, T., Omanovic, S., Zeng, Y., 2008, Adsorption behavior of dinucleotides on bare and Ru-modified glassy carbon electrode surfaces, Langmuir, 24 (21), 12375-84.

Williams, G., Seger, B., Kamat, P.V., 2008, TiO_2-graphene nanocomposites, UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide, ACS nano, 2 (7), 1487-91.

Wu, Y., Yu, T., Shen, Z., 2010, Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications, Journal of Applied Physics, 108 (7), 071-301.

Xing, H.T., Chen, J.H., Sun, X., Huang, Y.H., Su, Z.B., Hu, S.R., Weng, W., Li, S.X., Guo, H.X., Wu, W.B., 2015, NH_2-rich polymer/graphene oxide use as a novel adsorbent for removal of Cu(II) from aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 263, 280-9.

Xu, Y., Cao, M., Liu, H., Zong, X., Kong, N., Zhang, J., Liu, J., 2015, Electron transfer study on graphene modified glassy carbon substrate via electrochemical reduction and the application for tris (2, 2′-bipyridyl) ruthenium (II) electrochemiluminescence sensor fabrication, Talanta, 139, 6-12.

Yang, J., Deng, S., Lei, J., Ju, H., Gunasekaran, S., 2011, Electrochemical synthesis of reduced graphene sheet–AuPd alloy nanoparticle composites for enzymatic biosensing, Biosensors and Bioelectronics, 29 (1), 159-66.

Yao, Y., Xue, Y., 2015, Impedance analysis of quartz crystal microbalance humidity sensors based on nanodiamond/graphene oxide nanocomposite film, Sensors and Actuators B: Chemical, 211, 52-8.

Yoshimura, T., Takeda, K., Sasaki, H., Tatsui, M., 2009, High ductility carbon nanoball, Applied Surface Science, 256 (1), 112-5.

Yuan, D., Yuan, X., Zhou, S., Zou, W., Zhou, T., 2012, N-Doped carbon nanorods as ultrasensitive electrochemical sensors for the determination of dopamine, RSC Advances, 2 (21), 8157-63.

Zaid, R.M., Chong, F.C., Teo, E.Y.L., Ng, E.P., Chong, K.F., 2014, Reduction of graphene oxide nanosheets by natural beta carotene and its potential use as supercapacitor electrode, Arabian Journal of Chemistry, 8 (4), 560–569.

Zhang, K., Zhang, L.L., Zhao, X., Wu, J., 2010, Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes, Chemistry of Materials, 22 (4), 1392-401.

Zhang, X., Li, K., Li, H., Lu, J., Fu, Q., Chu, Y., 2014, Graphene nanosheets synthesis via chemical reduction of graphene oxide using sodium acetate trihydrate solution, Synthetic Metals, 193, 132-8.

Zhang, X., Liao, Q., Chu, M., Liu, S., Zhang, Y., 2014, Structure effect on graphene-modified enzyme electrode glucose sensors, Biosensors and Bioelectronics, 52, 281-7.

Zhao, W., Tan, P.H., Liu, J., Ferrari, A.C., 2011, Intercalation of few-layer graphite flakes with FeCl3: Raman determination of Fermi level, layer by layer decoupling, and stability, Journal of the American Chemical Society, 133 (15), 5941-6.

Zhu, C., Guo, S., Fang, Y., Dong, S., 2010, Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets, ACS nano, 4 (4), 2429-37.

Zhu, G., Wu, L., Zhang, X., Liu, W., Zhang, X., Chen, J., 2013, A New Dual-Signalling Electrochemical Sensing Strategy Based on Competitive Host–Guest Interaction of a β-Cyclodextrin/Poly (N-acetylaniline)/Graphene-Modified Electrode: Sensitive Electrochemical Determination of Organic Pollutants, Chemistry-A European Journal, 19 (20), 6368-73.

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., Ruoff, R.S., 2010, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, Advanced materials, 22 (35), 3906-24.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hilal İNCEBAY
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Malatya, 01.01.1985
Telefon : +09 537 4749065
Faks : +09 384 2153948
e-mail : hilalincebay@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	20 Mayıs Vakfi Turgut Özal Lisesi, Merkez, Malarta	2004
Üniversite	:	Harran Üniversitesi, Osmanbey, Şanlıurfa	2008
Yüksek Lisans	:	Nevşehir Üniversitesi, 2000 Evler, Nevşehir	2011
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	Devam ediyor

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2010- Devam ediyor	Nevşehir HBVÜ. FEF, Kimya bölümü	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Dedelaite L., Kizilkaya S., **Incebay H.,** Ciftci H., Ersoz M., Yazicigil Z., Oztekin Y., Ramanaviciene A., Ramanavicius A. *"Electrochemical determination of Cu(II) ions using glassy carbon electrode modified by some nanomaterials and 3-nitro aniline",* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 483, 279–284, 2015.