

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOGÖZENEKLİ KARBON FİBER VE GRAFİTİN SÜPERKAPASİTÖR VE
SENSÖR PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

KORAY BAHADIR DÖNMEZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. YÜCEL ŞAHİN**

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOGÖZENEKİLİ KARBON FİBER VE GRAFİTİN SÜPERKAPASİTÖR VE
SENSÖR PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

Koray Bahadır DÖNMEZ tarafından hazırlanan tez çalışması 22.11.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Abdürrezzak Emin BOZDOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU
İstanbul Üniversitesi

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmalarım süresince beni eğiten, tüm tecrübesini ve bilgi birikimini benimle paylaşan Doktora tez danışmanım Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e sonsuz teşekkürü borç bilirim. Değerli tez izleme jürisi hocalarım Prof. Dr. Abdürrezzak Emin BOZDOĞAN ve Prof. Dr. Sabriye Perçin ÖZKORUCUKLU'ya tez çalışmalarım boyunca yol gösterici oldukları için teşekkür ederim. Tezim ile ilgili verdikleri değerli öneri ve fikirler için Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE ve Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı laboratuvar altyapısında yaptığım, çalışmalarımı destekleyen Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş. firmasına teşekkürü borç bilirim. Mekanik test ve kompozit numune hazırlanması çalışmalarında bilfiil destek olan Betül KAHRAMAN'a teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarımda yol gösterici olan Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş. çalışanı amirlerim Dr. Mustafa DOĞU, Dr. Ebru ÇETİNKAYA ve mesai arkadaşlarım Seda DEVECİ, Dilara KILIÇ, Sevinç KARADAĞ, Mehmetali GÖYTEPE, Emre UNCUOĞLU ve Oben ÖZTÜRK'e teşekkür ederim. Yüzey morfolojii incelenmesi alanında desteklerini esirgemeyen YTÜ-Kimya Bölümü-Elektroanalitik Kimya Laboratuvarı ve Melih BEŞİR'e teşekkürü borç bilirim.

Desteklerini koşulsuz hissettiren sevgili annem, babam ve abime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2018

Koray Bahadır DÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	3
1.1.1 Grafit.....	6
1.1.2 Grafen	8
1.1.2.1 Grafenin Elektriksel Özellikleri	9
1.1.2.2 Grafenin Mekanik Özellikleri	9
1.1.2.3 Grafenin Sentezlenmesi	10
1.1.3 Karbon Fiberler	15
1.1.3.1 Karbon Fiberlerin Elektriksel ve Mekanik Özellikleri	18
1.1.3.2 Karbon Fiberlerin Üretimi.....	19
1.1.3.3 Karbon Fiber Yüzey İşlemleri	20
1.1.3.4 Karbon Fiberlerin Çeşitli Yöntemler ile Modifikasyonu	22
1.1.4 Süperkapasitörler	26
1.1.4.1 Çift Tabaka Kapasitörleri	28
1.1.5 Kompozit Malzemeler	30
1.1.6 Elektrokimyasal Sensörler	32
1.1.6.1 Voltametrik Ağır Metal Analizleri	33
1.1.6.2 Sıyırma Voltametrisi	35
1.1.6.3 Karbon Temelli Elektrotlar ile Voltametrik Ağır Metal Analizleri	37

1.2	Tezin Amacı	40
1.3	Hipotez	41
BÖLÜM 2		
MATERYAL VE METOD		42
BÖLÜM 3		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		47
3.1	Süperkapasitör Test Hücrelerinin Hazırlanması ve Test Edilmesi Çalışmaları	49
3.2	Mekanik Test Numunelerinin Hazırlanması ve Test Çalışmaları	50
3.3	Elektrokimyasal Sensör Hazırlama ve Test Çalışmaları	51
BÖLÜM 4		
SONUÇ VE ÖNERİLER		54
4.1	Karbon Fiberlerin Modikasyonu	54
4.1.1	Uygun Modifikasyon Parametrelerinin Belirlenmesi	57
4.1.2	Sürekli Modifikasyon Sisteminin Kurulması	61
4.1.3	Modifiye Edilen Karbon Fiberlerin Karakterizasyonu	63
4.1.4	Modifiye Edilmiş Karbon Fiberlerin Süperkapasitör Özelliklerinin İncelenmesi	67
4.1.4.1	Süperkapasitör Hücrelerinin Dönüşümlü Voltametri Ölçümlerinin Yapılması	67
4.1.4.2	Süperkapasitör Hücrelerinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Analizlerinin Yapılması	69
4.1.4.3	Süperkapasitör Hücrelerinin Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testlerinin Yapılması	70
4.1.5	İşlem Görmüş Karbon Fiberlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi	75
4.2	Grafit Temelli Elektrotların Modifikasyon Çalışmaları	76
4.2.1	Pb^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının Tayini için Nanogözenekli Elektrot Geliştirilmesi	77
4.2.2	Elektrot Modifikasyon Parametrelerinin Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının Voltametrik Hassasiyetine Göre Optimize Edilmesi	84
4.2.2.1	Destek Elektrolit Türünün Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının Hassasiyetine Etkisinin İncelenmesi	84
4.2.2.2	Dönüşümlü Voltametri Çalışma Aralıklarının Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının Hassasiyetine Etkisinin İncelenmesi	86
4.2.2.3	Tarama Sayısı ve Hızının Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının Hassasiyetine Etkisinin İncelenmesi	87
4.2.3	Nanogözenekli Kalem Ucu Grafit Elektrotlar için Elektroanalitik Yöntem Parametrelerinin Optimize Edilmesi	90
4.2.3.1	Bi^{3+} Miktarının Optimizasyonu	90
4.2.3.2	Önderiştirme Geriliminin Optimize Edilmesi	91

4.2.3.3 Önderiştirme Süresinin Optimize Edilmesi.....	92
4.2.3.4 Uygun Karıştırma Hızının Belirlenmesi	93
4.2.4 Girişim Etkilerinin İncelenmesi	94
4.2.5 Kalibrasyon ve Tayin Limiti	95
4.2.6 Nanogözenekli Grafit Elektrotların Tekrarlanabilirlik ve Yeniden Üretilebilirliği.....	96
4.2.7 Gerçek Numune Analizi	97
4.2.8 Cu^{2+} ve Mn^{2+} Metallerinin Tayini için Nanogözenekli Elektrot Geliştirilmesi.....	98
4.3 Mn^{2+} ve Cu^{2+} Tayinleri için Grafen Oksit Kaplama Parametrelerinin Optimizasyonu	105
4.4 Elektroanalitik Yöntemlere Ait Parametrelerinin Optimizasyonları (Mn^{2+} ve Cu^{2+}).....	105
4.5 Validasyon Çalışmaları (Mn^{2+} ve Cu^{2+})	106
4.6 Yorumlar	107
KAYNAKLAR.....	110
ÖZGEÇMİŞ.....	117

SİMGE LİSTESİ

s	Saniye
A	Akım, Amper
V	Gerilim, Volt
mV	Gerilim, Mili Volt
mA	Mili Amper
μ A	Mikro Amper
F	Farad
ohm	Direncin Elektriksel Birimi
L	Litre
mL	Mililitre
$^{\circ}$ C	Santigrat Derece
μ g	Mikrogram
mg	Miligram
cm	Santimetre
Hz	Frekans Birimi, Hertz
mm	Milimetre
cm^{-1}	Spektroskopi, Dalga Sayısı
dak	Dakika
μ m	Mikrometre

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Atomic Absorption Spectroscopy)
ATR	Attenuated Total Reflection
CV	Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry)
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
EG-GE	Elektrokimyasal Yöntemle Grafen Kaplanmış Grafit Elektrot
EGO-GE	Elektrokimyasal Yöntemle Grafen Oksit Kaplanmış Grafit Elektrot
EÖ-KUE	Elektrokimyasal Önişlemden Geçirilmiş Kalem Ucu Elektrot
FT-IR	Fourier Transform Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GE	Grafit Elektrot
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma (Inductive Coupled Plasma)
KG-GE	Kimyasal Yöntemle Grafen Kaplanmış Grafit Elektrot
KGO-GE	Kimyasal Yöntemle Grafen Oksit Kaplanmış Grafit Elektrot
KUE	Kalem Ucu Elektrot
MDGGE	Mikrodalga Yöntemiyle Grafen Kaplanmış Grafit Elektrot
PAN	Poliakrilonitril
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PP	Polipropilen
ppb	Milyarda bir
ppm	Milyonda bir
PVC	Polivinil klorür
RSD	Bağıl Standart Sapma (Relative Standard Deviation)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SWV	Kare Dalga Voltametri (Square Wave Voltammetry)
TGA	Termal Gravimetrik Analiz (Thermal Gravimetric Analysis)
ZRA	Zero Resistance Ammeter

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	sp ² hibritleşmesine sahip farklı tiplerdeki karbon moleküllerine ait şematik gösterim (a) Fulleren, (b) Grafitik onions, (c) Karbon nanotüp, (d) Nanohorns, (e) Nanotoroids, (f) Grafen, (g) Grafit kristal, (h) Harckelite yüzeyi, (i) Grafen nanoribon, (j) Grafen klastır, (k) Helocoidal karbon nanotüp, (l) Kısa karbon halkaları, (m) 3D schwartzite kristalleri, (n) Karbon nanoköpükler, (o) 3D nanotüp ağları, (p) Nanoribons 2D ağlar [2] 7	7
Şekil 1.2	Grafen nanokompozitte bulunan tabaka tiplerine ait SEM görüntüsü. Tabaka ve katmanlar arası çapraz bağlanma ektisine ait görsel [11] 10	10
Şekil 1.3	Çeşitli kimyasal yöntemler ile grafen oksit hazırlanması [9]..... 11	11
Şekil 1.4	Mikrodalga yöntemi ile grafen hazırlanması [14]..... 13	13
Şekil 1.5	İki elektrotlu bir elektrokimyasal grafen hazırlama düzeneğinde meydana gelen reaksiyonun şematik gösterimi [16]..... 14	14
Şekil 1.6	Kalem ucu grafit yüzeyinde grafen hazırlanması sırasında elde edilmiş bir dönüşümlü voltamogram [23] 15	15
Şekil 1.7	Karbon fiberde bulunan temel yapısal birimler [25] 17	17
Şekil 1.8	Karbon fiberlerin çeşitli polimer ve polimer karışımlarının iletkenliklerine olan etkisi [25]..... 18	18
Şekil 1.9	Karbon fiberlerin sıcaklığa bağlı olarak grafitleştirilmesi süreci [25]..... 19	19
Şekil 1.10	PAN temelli karbon fiber üretim şematiği [25]..... 20	20
Şekil 1.11	Karbon fiberlerin anodik elektroliz ile yükseltgenmesine ait şematik gösterim [25]..... 22	22
Şekil 1.12	Elektroforetik biriktirme yöntemi ile karbon fiber modifikasyonu [27] 23	23
Şekil 1.13	PAN-Temelli karbon fiberlerin 1000 °C'deki hızlı ısı işlemi sonucunda yüzeyinde meydana gelen değişimi gösteren taramalı elektron (SEM) mikroskop görüntüleri [29] 24	24
Şekil 1.14	Grafen fibere ait geçirgenlik elektron mikroskop (TEM) görüntüsü [33] 24	24
Şekil 1.15	Karbon fiberlerin yüzey muamelesi için uygulanan anodik yükseltgeme şematiği [34] 25	25
Şekil 1.16	(a) Anodik yükseltgeme ile karbon fiber yüzeyinde meydana gelen olası reaksiyon mekanizması [36], (b) Tez kapsamında yürütülen anodik yükseltgeme işleminde meydana gelen olası reaksiyon mekanizması..... 26	26
Şekil 1.17	Süperkapasitörlerin sınıflandırılması [40] 27	27
Şekil 1.18	(a) Çift tabaka kapasitörüne ait şematik [42], (b) Simetrik iki elektrotlu bir çift tabaka kapasitörü [41] 29	29

Şekil 1.19	Çeşitli ticari süperkapasitör örnekleri [40].....	30
Şekil 1.20	(a) Basit bir damlayan civa elektrot düzeneği, (b) 0,10 M HCl'e ait bir polarogram [51]	34
Şekil 1.21	(a) Diferansiyel puls voltametri yönteminde gerilimin zamana bağlı olarak değişimi, (b) Örnek bir diferansiyel puls voltamogramı [53]	34
Şekil 1.22	(a) Kare Dalga Voltametri yönteminde gerilimin zamana bağlı olarak değişimi, (b) Örnek bir Kare Dalga voltamogramı [53]	35
Şekil 1.23	Asılı civa elektrotun çalışma elektrotu olarak kullanıldığı bir anodik sıyırma analizinde meydana gelen reaksiyonlar (Elektroliz, Dinlenme Basamağı, Sıyırma) [51]	36
Şekil 3.1	(a) Peristaltik pompa, (b) Elektrokimyasal reaksiyon hücresi, (c) Bakır bağlantı parçası, (d) Güç kaynağı	48
Şekil 3.2	(a) Süperkapasitör test hücresi ve (b) Elektrotların kapatıldıktan sonraki hali.....	49
Şekil 3.3	Karbon fiberlerin (a) Mekanik test öncesi, (b) Mekanik test sonrası ve (c) Test sırasında fotoğrafları	51
Şekil 3.4	Gamry Reference 600 potansiyostat galvanostat.....	51
Şekil 3.5	Elektrokimyasal sensör hazırlanması deneylerinde kullanılan kalem ucu grafit elektrot ve elektrot tutacağı.....	52
Şekil 4.1	Karbon fiber yüzeyinde yapılan elektrokimyasal işlem ile grafen oksit oluşmu (a) İşlem öncesinde berrak çözelti ve (b) İşlem sonrasında meydana gelen kahverengi çözelti	56
Şekil 4.2	(NH ₄) ₂ SO ₄ ortamında yükseltgenmiş (grafen oksit kaplı karbon fiber) ve yükseltgendikten sonra indirgenmiş (grafen kaplı) karbon fibere ait FT-IR spektrumları.....	56
Şekil 4.3	Farklı destek elektrolitler içerisinde yapılmış yükseltgeme ve indirgeme işlemleri sonrasında alınmış FT-IR spektrumları	57
Şekil 4.4	0,25 mol/L, 0,50 mol/L, 0,75 mol/L, 1,0 mol/L, 1,25 mol/L derişimlerinde H ₃ PO ₄ ortamında gerçekleştirilen yükseltgeme sonrasında karbon fiberler için elde edilen FT-IR spektrumları	59
Şekil 4.5	1 mol/L H ₃ PO ₄ ortamında 0, 30, 60, 90, 120 saniyede gerçekleştirilen sonrasında karbon fiberler için elde edilen FT-IR spektrumları.....	59
Şekil 4.6	Farklı gerilimlerde yapılmış modifikasyon işlemleri sonucunda karbon fiberlerin yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişim	60
Şekil 4.7	Grafen ve grafen oksit kaplı karbon fiber hazırlamak için kurulan sürekli akış sistemine ait şematik	61
Şekil 4.8	(a) Yüzey işlemi görmüş ve yalın haldeki karbon fiberlere ait Raman ve (b) Yapılan işlem sonrasında spektrumlarda bulunan D ve G bantlarının birbirlerine oranı	64
Şekil 4.9	Grafen oksit kaplı karbon fiber, grafen kaplı karbon fiber ve yalın karbon fiber numunelerinin TGA termogramları.....	65
Şekil 4.10	Yalın ve grafen kaplanmış karbon fibere ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri: (a) Yalın karbon fiber, (b) Grafen oksit kaplı karbon fiber, (c) İndirgenmiş grafen oksit kaplı karbon fiber ve (d) İndirgenmiş grafen oksit kaplı karbon fiber	66

Şekil 4.11	İşlem görmemiş karbon fiber, grafen oksit kaplanmış karbon fiber ve grafen kaplanmış karbon fiberlere ait dönüşümlü voltamogramlar	68
Şekil 4.12	İşlem görmemiş karbon fiber, yükseltgenmiş karbon fiber ve nanogözenekli hale getirilmiş karbon fiberlere ait elektrokimyasal empedans spektrumları	69
Şekil 4.13	Elektrokimyasal empedans spektrumlarına önerilen eşdeğer devre	70
Şekil 4.14	(a) İşlem görmemiş karbon fiber, (b) Grafen oksit kaplı karbon fiber ve (c) Grafen kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör hücrelerinin ilk 5 döngülerine ait şarj-deşarj eğrileri.....	71
Şekil 4.15	İşlem görmemiş karbon fiber, grafen oksit kaplı karbon fiber ve grafen kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör hücrelerinin 10 döngülükdeşarj performansları	72
Şekil 4.16	İşlem görmemiş karbon fiber, grafen oksit kaplı karbon fiber ve grafen kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör hücrelerinin 5. döngülerine aitdeşarj eğrileri	73
Şekil 4.17	Yalın karbon fiber, grafen ve grafen oksit kaplanmış karbon fiberlere ait ASTM D4018 standart testlerine ait kuvvet-gerinim grafikleri.....	76
Şekil 4.18	Kalem ucu grafit elektrotların 0,1 mol/L H_3PO_4 çözeltisi içerisinde 3 döngü ile 100 mv/s tarama hızında dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektrokimyasal önışlemden geçirilmesine ait dönüşümlü voltamogram...	77
Şekil 4.19	Elektrokimyasal işlem görmüş ve görmemiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 30 $\mu g/L$ Pb^{2+} ve 30 $\mu g/L$ Cd^{2+} içeren pH 4,5 asetat tampon çözeltisi içerisinde alınan kare dalga anodik sıyırma voltamogramları	78
Şekil 4.20	(a) Elektrokimyasal empedans spektrumları. Kırmızı: Elektrokimyasal önışlemden geçirilmiş kalem ucu çalışma elektrotu, Siyah: kalem ucu grafit çalışma elektrotu (Destek elektrolit 0,1 mol/L H_2SO_4) ve (b) $K_4[Fe(CN)_6]$ kimyasalının işlem görmemiş ve nanogözenekli hale getirilmiş elektrotlar ile alınmış dönüşümlü voltamogramları ve Randles-Sevcik Denklemi	80
Şekil 4.21	(a) Elektrokimyasal önışlemden geçirilmiş ve (b) Elektrokimyasal önışlemden geçirilmemiş kalem ucu grafitlere ait FT-IR spektrumları.....	82
Şekil 4.22	(a) Elektrokimyasal önışlem öncesi, (b) ve (c) Elektrokimyasal önışlem sonrası alınmış taramalı elektron mikroskop görüntüleri	83
Şekil 4.23	30 $\mu g/L$ Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren çözeltinin ölçülmesi ile elde edilmiş, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Voltamogramlardan elde edilen pik akımı çubuk grafikleri.....	85
Şekil 4.24	Elektrokimyasal önışlemden geçirilmiş kalem ucu grafit elektrotlara ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri: (a) 0,1 mol/L H_3PO_4 , (b) 0,1 mol/L HNO_3	86
Şekil 4.25	Farklı gerilim aralıklarında dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal önışlemden geçirilmiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 30 $\mu g/L$ Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren pH 4,5 asetat tamponunda yapılan ölçümlerle elde edilen, (a) ve (b) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (c) ve (d) Pik akımlarından yararlanılarak çizilen pik akımı çubuk grafikleri	87

Şekil 4.26	Farklı döngü sayılarında elektrokimyasal önışlemden geçirilerek nanogözenekli hale getirilmiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 30 µg/L Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Voltamogralardan hesaplanan pik akımı çubuk grafikleri.....	88
Şekil 4.27	Farklı tarama hızları ile elektrokimyasal önışlemden geçirilerek nanogözenekli hale getirilmiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 30 µg/L Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Voltamogralardan hesaplanan pik akımı çubuk grafikleri.....	89
Şekil 4.28	Farklı miktarlarda Bi ³⁺ bulunan, pH 4,5 asetat tampon ortamında 30 µg/L Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonları için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Bu voltamogramlar kullanılarak hazırlanan pik akımı çubuk grafikleri	91
Şekil 4.29	Farklı önderiştirme gerilimlerinde, pH 4,5 asetat tampon ortamında 30 µg/L Pb ²⁺ , Cd ²⁺ ve 200 µg/L Bi ³⁺ iyonları için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Bu voltamogramlar kullanılarak hazırlanan pik akımı çubuk grafikleri.....	92
Şekil 4.30	Farklı önderiştirme sürelerinde, pH 4,5 asetat tampon ortamında 30 µg/L Pb ²⁺ , Cd ²⁺ ve 200 µg/L Bi ³⁺ iyonları için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Bu voltamogramlar kullanılarak hazırlanan pik akımı çubuk grafikleri.....	93
Şekil 4.31	Farklı karıştırma hızlarında, pH 4,5 asetat tampon ortamında 30 µg/L Pb ²⁺ , Cd ²⁺ ve 200 µg/L Bi ³⁺ iyonları için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Bu voltamogramlar kullanılarak hazırlanan pik akımı çubuk grafikleri.....	94
Şekil 4.32	Nanogözenekli kalem ucu grafit elektrotlar ile (a) pH 4,5 asetat tampon (200 µg/L Bi ³⁺ iyonları varlığında) ortamında farklı miktarlarda Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ için alınmış, zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları ve (b) Bu voltamogramlar kullanılarak elde edilmiş kalibrasyon eğrileri.....	96
Şekil 4.33	Yapılan modifikasyon işlemleri öncesi ve sonrasında elektrotlar için alınmış FT-IR spektrumları.....	100
Şekil 4.34	Yapılan modifikasyon işlemleri öncesi ve sonrasında elektrotlar için alınmış Raman spektrumları.....	101
Şekil 4.35	Yapılan modifikasyon işlemleri öncesi ve sonrasında elektrotlar için alınmış SEM görüntüleri (a) Grafit (8µm skala), (b) EGO-GE (8µm skala), (c) EGO-GE (3µm skala), (d) KGO-GE (300 µm skala), (e) KG-GE (300µm skala), (f) KG-GE (5µm skala), (g) EG-GE(200µm skala), (h) EG-GE (8µm skala), (i) MDG-GE (8µm skala).....	102
Şekil 4.36	Farklı grafen ve grafen oksit kaplı elektrotlar kullanılarak elde edilmiş Elektrokimyasal Empedans Spektrumları	103
Şekil 4.37	Nanomalzemeler ile kaplanmış grafit elektrotlar kullanılarak elde edilen (a) 100 ppb Mn ²⁺ voltamogramları ve (b) 100 ppb Cu ²⁺ voltamogramları.....	104

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1	Karbon kronolojisi [1] 4
Çizelge 1.2	Karbon malzemelerin temel üretim prosesleri [1]..... 6
Çizelge 1.3	Akrilik karbon kaynaklarının üretim prosesleri [25]..... 16
Çizelge 4.1	Fit işlemi sonucunda elektrokimyasal empedans spektrumlarından elde edilen şarj transfer direnci ve kapasitans değerleri 70
Çizelge 4.2	Süperkapasitör hücreleri için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri 74
Çizelge 4.3	İşlem görmüş ve görmemiş karbon fiberler ile elde edilmiş mekanik özellikler 76
Çizelge 4.4	Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ eşzamanlı analizi için optimize edilmiş elektrokimyasal önişlem parametreleri..... 89
Çizelge 4.5	Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ analizi için elde edilmiş doğrusal çalışma aralıkları ve tayin limit verileri 96
Çizelge 4.6	Geliştirilen modifiye elektrot ve elektroanalitik yöntemin sertifikalı referans su numunesi üzerindeki analitik performansına ait analitik veriler 98
Çizelge 4.7	Mn ²⁺ ve Cu ²⁺ iyonları için optimize edilmiş elektrot modifikasyon parametreleri 105
Çizelge 4.8	Mn ²⁺ ve Cu ²⁺ iyonlarının elektrokimyasal tayini için optimize edilmiş elektroanalitik yöntem parametreleri..... 106
Çizelge 4.9	Mn ²⁺ ve Cu ²⁺ analizi için elde edilmiş doğrusal çalışma aralıkları ve tayin limit verileri 106
Çizelge 4.10	Geliştirilen modifiye elektrot ve elektroanalitik yöntemin sertifikalı referans su numunesi üzerindeki analitik performansına ait analitik veriler 107

NANOGÖZENEKLİ KARBON FİBER VE GRAFİTİN SÜPERKAPASİTÖR VE SENSÖR PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Koray Bahadır DÖNMEZ

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

Karbon temelli malzemeler kolay fonksiyonelleştirilebilmelerinin yanı sıra iyi elektriksel ve termal iletkenliğe, korozyon kimyasallara karşı yüksek direnç ve yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Karbon temelli malzemeler, bu özellikleri ile pek çok ileri teknoloji alanında yüksek kullanım alanı bulmaktadır. Elektriksel ve termal özelliklerinin yanı sıra yüksek çekme, basma ve darbe dayanımları, uçak ve otomobil gibi araçlarda kullanım alanı bulmalarını sağlamaktadır.

Üstün elektriksel ve mekanik özellikleri nedeniyle, grafenin seri üretimi günümüzde oldukça önemli bir çalışma haline gelmiştir. Çok fazla grafen üretim yöntemi mevcut olmasına rağmen elektrokimyasal yöntemler kullanılarak endüstriyel ölçekte grafen üretimi oldukça yaygındır.

Bu çalışmada, grafen kaplı karbon fiberler, sulu çözeltiler kullanılarak geliştirilmiş ve bu işlem için sürekli elektrokimyasal üretim sistemi kullanılmıştır. Böylece karbon fiber yüzeyinde meydana gelen grafenler, nanogözenekli yapı oluşumunu desteklemiştir. Elektrokimyasal yüzey soyma üretim rutininde, grafen kaplı karbon fiber hazırlama süresi, 1 metre filament fiber için 5 dakika olarak belirlenmiştir. Yapısal, termal ve yüzey morfolojik özellikler Raman spektroskopisi, Fourier transform kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR), termal gravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Yüzeyi işlem gören fiberlerin süperkapasitör elektrotu olarak kullanıldığı hücrelerin elektrokimyasal özellikleri ise dönüşümlü voltametri (CV)

ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile incelenmiştir. Hazırlanan süperkapasitör hücreleri üzerinde yapılan dönüşümlü şarj-deşarj testleri, nanogözenekli karbon fiberlerin kullanıldığı süperkapasitör hücrelerinin başlangıç kapasitelerinin, yalın haldeki karbon fiberlerin kullanıldığı süperkapasitör hücrelerinin başlangıç kapasitesinden yaklaşık 3 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Dahası, yapılan mekanik testler, elektrokimyasal yöntem ile grafen ve grafen oksit kaplanan karbon fiberlerin, yalın karbon fiberlerden daha düşük mekanik özelliklere sahip olmadığını göstermiştir. Bu durum yapılan yüzey aşındırma işleminin, karbon fiberin mekanik özelliklerine hasar vermeyecek derece olduğunu göstermektedir. Doktora tezi kapsamında geliştirilen endüstriyel ölçekte karbon fiber modifikasyon sisteminin yüksek kalitede nanogözenekli karbon fiber hazırlamak için kullanım potansiyeline sahip olduğu, sistem kullanılarak hazırlanan grafen ve grafen oksit kaplı karbon fiberlerin ise enerji depolama ve kompozit gibi uygulamalarda yüksek performansla kullanılabileceği görülmüştür.

Tez çalışmalarının diğer bir basamağında grafit elektrotlar elektrokimyasal yöntem kullanılarak nanogözenekli hale getirilmiştir. Nanogözenekli hale getirilen grafit elektrotlar kullanılarak eşzamanlı Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının, basit ve hızlı tayinlerinin yapılabileceği elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir. Nanogözenekli grafit elektrotlar, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak -0,3 ile 2,0 V aralığında, 0,10 mol/L H_3PO_4 destek elektroliti içerisinde hazırlanarak elektrokimyasal tespit kapasiteleri arttırılmıştır. Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının tayinlerini etkileyen elektroanalitik yöntem parametreleri, iyonlar için elde edilen elektrokimyasal sinyallere göre sırasıyla optimize edilmiştir. Bu kapsamda, her parametrenin optimizasyonu için, ağır metaller için elde edilen yükseltgenme pik akımlarından yararlanılmıştır. Optimize edilmiş elektrokimyasal yöntem ve elektroanalitik yöntem parametreleri kullanıldığında yüksek seçicilik ve hassasiyet ile Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının eşzamanlı tayinlerinin yapılabildiği görülmüştür. Hazırlanan nanogözenekli grafit elektrot, sertifikalı referans su numunesi üzerinde başarı ile test edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında Pb^{2+} iyonları için tayin limiti 0,46 $\mu g/L$, Cd^{2+} iyonları için ise 1,11 $\mu g/L$ olarak hesaplanmıştır. Doğrusal çalışma aralıkları Pb^{2+} analiti için 5-45 $\mu g/L$, Cd^{2+} analiti için ise 10-40 $\mu g/L$ olarak belirlenmiştir. Bu çalışmaların ardından Mn^{2+} iyonlarının katodik sıyırma voltametrisi, Cu^{2+} iyonlarının ise anodik sıyırma voltametrisi yöntemleri ile elektroanalitik tayinlerinde kullanılacak nanogözenekli grafit elektrotlar hazırlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda grafen oksit ile kaplı grafit elektrotlar geliştirilmiştir. Grafen oksit kaplama yöntem parametreleri ve elektroanalitik yöntem parametreleri sırasıyla optimize edilmiştir. Geliştirilen nanogözenekli, foksiyonel elektrokimyasal sensörler ve elektroanalitik yöntemler, sertifikalı referans su numunesinde başarı ile test edilmiştir. Grafen oksit ile kaplanmış grafit elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda Mn^{2+} iyonları için doğrusal çalışma aralıkları 4-28 $\mu g/L$, Cu^{2+} iyonları için 5-25 $\mu g/L$ olarak belirlenmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, Mn^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için tayin limitleri sırasıyla 0,41 $\mu g/L$ ve 1,23 $\mu g/L$ 'dir.

Anahtar Kelimeler: karbon temelli malzemeler, karbon fiberler, grafen, elektrokimyasal sensör, süperkapasitör

INVESTIGATION OF THE SUPERCAPACITOR AND SENSOR PERFORMANCE OF NANOPOROUS CARBON FIBER AND GRAPHITE

Koray Bahadır DÖNMEZ

Department of Chemistry

PhD Thesis

Adviser: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

Carbon based materials possess a wealth of functionalities, such as good electrical and thermal conductivities, high resistance to chemicals and high thermal stability. All of these merits make it an indispensable component for many high-tech applications such as electrical devices and energy storage. Beyond their outstanding electrical and thermal properties, carbon fibers can be used as composite preparation in many applications such as airplanes, vehicles, and cables with their high tensile and compressive strength.

Due to its superior electrical and mechanical properties, serial production of graphene has become a very important field of study. Many graphene preparation methods have been developed since its discovery. Electrochemical methods have been employed to produce graphene as an industrial scale production technique.

Here we report a prompt preparation of graphene-coated carbon fibers into an aqueous solution with a simple continuous electrochemical method. Therefore, these graphene structures led to the formation of a nanoporous surface on the carbon fiber. In the currently designed electrochemical exfoliation route, mass production of graphene-coated carbon fiber was produced within short reaction time, around 5 minutes for 1-meter tow fiber. The structural, thermal and surface characteristics of graphene-coated carbon fibers were investigated by Raman spectroscopy, Fourier

transforms infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM) instrumentations. Electrochemical properties of graphene-coated carbon fibers as supercapacitor electrodes were investigated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Cyclic charge-discharge test display a higher specific capacitance, 3 times higher than that of the pure carbon fiber based supercapacitor. Moreover, mechanical performance of graphene coated carbon fiber, graphene oxide-coated carbon fiber, and bare carbon fiber was investigated. The results of the mechanical properties tests show that the surface treatments did not adversely affect the mechanical properties of nanoporous carbon fiber. Our present method shows huge potential for industrial-scale production of high-quality graphene oxide coated carbon fiber and graphene-coated carbon fibers further commercialization of both graphene-coated fiber and graphene oxide coated carbon fiber for numerous advanced applications in energy storage devices and composite.

Graphite electrodes were coated by nanoporous carbon based structures by cyclic voltammetry and electrochemical sensor properties were investigated. In this study, a simple and rapid analysis method was proposed to determine Pb^{2+} and Cd^{2+} in water samples with nanoporous graphite electrode. Nanoporous graphite electrodes were prepared by the potential cycling between -0.3 V and 2.0 V in 0.1 mol/L H_3PO_4 solution to improve electrochemical sensing capability for Pb^{2+} and Cd^{2+} ions. The electroanalytical parameters affecting the determination of Pb^{2+} and Cd^{2+} have been optimized according to experimental studies. Magnitude of the oxidation peak currents were used to get the optimal value of each parameter. Use of optimized method with the resulting nanoporous electrode showed good selectivity and sensitivity on the determination of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions. The resulting sensor has been successfully tested on standard reference water sample. Under optimized conditions, the limits of detection were 0.46 $\mu\text{g/L}$ for Pb^{2+} and 1.11 $\mu\text{g/L}$ for Cd^{2+} . Linear working ranges for Pb^{2+} and Cd^{2+} ions were found to be 5-45 $\mu\text{g/L}$ and 10-40 $\mu\text{g/L}$, respectively. After these studies, nanoporous graphite electrodes were prepared which were used for electroanalytical determination of Mn^{2+} and Cu^{2+} ions (Mn^{2+} ions determined by cathodic stripping voltammetry, while Cu^{2+} ions were determined by anodic stripping voltammetry). Therefore, graphene oxide coated graphite electrodes were used. Graphene oxide coating parameters and electroanalytical method parameters are optimized respectively. The developed nanoporous, functional electrochemical sensors and electroanalytical methods have been successfully tested in the certified reference water sample. Linear working ranges were 4-28 ppb for Mn^{2+} , and 5-25 ppb for Cu^{2+} . Limits of detection values were determined as 0.41 ppb for Mn^{2+} and 1.23 ppb for Cu^{2+} .

Keywords: carbon based materials, carbon fibers, graphene, electrochemical sensor, supercapacitors

GİRİŞ

Günümüzde karbon temelli malzemeler eşi görülmemiş fiziksel ve kimyasal özellikleri (elektriksel-termal iletkenlik ve kimyasal kararlılık ile oldukça iyi korozyon direnci) nedeniyle sensör, havacılık, askeri, nükleer enerji, kompozit, enerji depolama gibi pek çok alanda yaygın kullanıma sahiptirler. Bu nedenle karbon temelli malzemeler günümüz teknolojisinin oldukça önemli araştırma konuları arasında yer almaktadır [1].

Karbon esaslı malzemeler, elektrokimyasal enerji depolama, piller ve yakıt hücreleri gibi teknik uygulamaları için, kullanıldığı uygulamayı ideal hale getiren hem kimyasal hem de elektriksel üstün özelliklere sahiptir. Elektron aktarım kapasitesi, düşük yoğunluk ve kimyasal kararlılığı nedeniyle pek çok pil tipinde karbon temelli malzemeler kullanılır [1]. Örnek olarak, lityum-iyon pillerde grafit veya grafen anotlar kullanılırken, vanadyum redoks pillerinde hem anot hem de katot olarak karbon temelli elektrotlar kullanılırlar. Lityum-hava pillerinde ve süperkapasitörlerde karbon fiberler kullanılmaktadır. Bu nedenlerle karbon temelli malzemeler enerji depolama alanı için önemli bir araştırma konusudur. Yapılan modifikasyonlar ve yüzey değişiklikleri karbon temelli malzemelerin özelliklerine de yenilik katmakta, hem daha yüksek performans sağlayabilmekte hem de farklı uygulama alanlarına da adapte edilebilmektedirler.

Karbon esaslı malzemeler kimyasal ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra üstün mekanik özelliklere de sahiptir [1]. Bilindiği üzere grafen nano boyutta yapısı nedeniyle oldukça yüksek yüzey alanına, yüksek elastikliğe ve mekanik dirence sahiptir [2,3]. Bu nedenlerle keşfedilmesinin üzerinden çok uzun zaman geçmemesine rağmen kompozit sektöründe kullanım alanı bulmuştur. Bunların yanı sıra karbon fiberler eşsiz mekanik

özellikleri sayesinde kompozit sektöründe en yaygın kullanılan destek malzemelerinden olmuşlardır. Yüzeyleri kolay fonksiyonelleştirilebildiği için termoplastik ve termoset pek çok polimer ile kompozitleri hazırlanabilmektedir [2]. Kolay fonksiyonelleştirilmelerine rağmen her polimere özgü olarak yüzeyde sizing işlemi yapılması gerekliliği, karbon esaslı malzemelerin kompozit uygulamalardaki en büyük dezavantajı olarak düşünülmektedir. Bu nedenlerle karbon fiberlerin kimyasal, plazma ark ve elektrokimyasal işlemler ile yüzey işlemlerinden geçirilmesi, yapılan işlem sonrasında yüzeyde meydana gelen değişimlerin, fiberin elektriksel ve mekanik özelliklerinde ne tip farklılıklara neden olduğunun incelenmesi güncel bir çalışma alanıdır.

Analitik Kimya alanının gereklerini karşılamak amacıyla düşük maliyetli, tek kullanımlık sensörlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Karbon temelli malzemelerin kolay fonksiyonelleştirilebilmesi ve ucuz olmaları kimyasal, elektrokimyasal ve biyokimyasal sensör uygulamalarında da kullanım alanı bulmalarını sağlamıştır. Geçtiğimiz yıllarda silikon nanotabanlı katmanlar üzerine yoğunlaşılmasına rağmen, her geçen gün popüleritesini arttıran grafenin [4] silikonun yerini alacağı öngörülmektedir [5]. Bunun nedeni karbon nanotüp ve grafen gibi karbon nanomalzemelerin alan etki hareketliliği ile hassasiyet açısından yüksek performansa sahip olmalarıdır. Bu çalışmalarda da enerji depolama sistemlerinde olduğu gibi, elektronik performansı koruyacak şekilde kimyasal, elektrokimyasal veya biyokimyasal olarak aktif karbon esaslı malzemelerin hazırlanması temel önem taşımaktadır [6].

Doktora tezi kapsamında karbon fiber ve grafit temelli elektrotların modifikasyonları üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yüzeyinde hiç uyumlaştırıcı bulunmayan karbon fiberler, elektrokimyasal yöntemden yararlanılarak nanogözenekli ve fonksiyonel hale getirilmişlerdir. Bu işlem sürekli bir sistem üzerinden endüstriyel ölçekte üretime uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan işlem sonrasında karbon fiber yüzeyinde grafen oksit ve grafen oluşturulmuştur. Oluşan oksit ve grafen tabakaları FT-IR, Raman, SEM gibi yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Üretimde kullanılacak destek elektrolit tipi, derişimi ve modifikasyon gerilimi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimize edilmiş üretim parametrelerinden faydalanarak üretilen grafen oksit ve grafen kaplı karbon fiberler, süperkapsitör elektrot destek malzemesi olarak kullanılmış ve

süperkapasitörlerin performanslarına olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca yapılan modifikasyonlar sonucunda karbon fiberlerin mekanik özelliklerinde bir kayıp olup olmadığını belirlemek amacıyla modifiye edilmiş fiberlerin mekanik testleri yapılmıştır. Grafit temelli karbon malzemeleri ile yapılan çalışmalarda ise; kalem ucu grafit elektrotlar, dönüşümlü voltametri yöntemi ile nanogözenekli ve fonksiyonel hale getirilmiştir. Yapılan modifikasyon sonrasında yüzey karakterizasyonu yapılmış, geliştirilen modifiye grafit elektrotun kullanılacağı elektroanalitik yöntem parametreleri (önderiştirme gerilimi, önderiştirme süresi, sıyırma modu vb.) sırası ile optimize edilmiştir. Sonrasında, hazırlanmış olan kalem ucu grafit elektrot, Pb ve Cd ağır metallerinin elektrokimyasal analizlerinde başarı ile kullanılmıştır.

1.1 Literatür Özeti

Karbon latince kömür anlamına gelen “carbo” kelimesinden gelmektedir. Fakat günümüzde karbonun taşıdığı anlam kömürün çok ötesindedir. Karbon temelli malzemelerde en yüksek güç elyaf, en iyi yağlayıcı grafit, en güçlü kristal ve en zorlayıcı malzeme elmas, en iyi gaz adsorplayıcılarından olan aktif kömür, en iyi helyum gaz bariyeri olarak camı karbon tarafından sağlanmaktadır. Bu bilgiler ışığında karbon temelli malzemelerin neden sanayide yaygın kullanıldığı açıktır [1].

Karbon terminolojisi karbonun farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip birçok malzemenin yapı taşı olarak kullanılmasından dolayı birçok elementten farklıdır. Bu durum karbon yapı taşı malzemelerin polimorf veya allotrop olması ile açıklanmaktadır. Bu tip malzemeler tümü ile karbondan oluşmasına rağmen tamamen farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Allotroplara örnek olarak: Grafit, elmas, fulleren gibi malzemeler örnek gösterilebilir. Allotroplar arasındaki farkı ortaya koymak için karbon temelli malzemenin hangi yapıyı oluşturduğu ismi ile birlikte verilmektedir (pirolitik karbon, karbon fiber, vitroz karbon vb.) [1].

Element karbon doğada oldukça yaygın biçimde bulunmaktadır. Büyük çoğunluğu bileşik formunda olmak üzere, yeryüzü kabuğunda 180 ppm civarında bulunmaktadır. Doğada allotrop formunda bulunan sadece iki tip karbon malzemesi vardır. Bunlar grafit ve elmadır. Bunun dışındaki karbon allotropları çeşitli prosesler ile

üretilebilmektedir. Karbon malzemelerinin geliştirilmesine yönelik kronolojik sıra Çizelge 1.1’de görülmektedir [1].

Çizelge 1.1 Karbon kronolojisi [1]

Üretilen Karbon Temelli Malzeme	Üretim Tarihi
İlk kalem uçları	1600
Elmasın karbon yapısının keşfi	1797
Elektrik ark için ilk karbon elektrot	1800
Grafitin karbon polimorf yapısının belirlenmesi	1855
İlk karbon filament	1879
Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karbon temelli malzeme hazırlanması	1880
İlk kalıp grafitin üretimi (Acheson prosesi)	1896
^{14}C izotopunun eşleştirilmesi	1946
Endüstriyel pirolitik grafit üretimi	1950
Endüstriyel karbon fiber üretimi	1950
Vitröz karbon üretimi	1960
PAN temelli karbon fiberlerin üretimi	1960
Zift temelli karbon fiberlerin üretimi	1960
Düşük basınçta elmas üretimi	1970
Ticarete uygun sentetik elmas üretimi	1985
Elmasımsı karbon yapıların geliştirilmesi	1980
Fulleren moleküllerinin geliştirilmesi	1980
Kimyasal buhar biriktirme ile endüstriyel ölçekte elmas üretimi	1992

Karbon temelli malzemeler; içerdikleri farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle sanayide farklı alanlarda kullanılma imkânına sahip olmuşlardır. Bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır [1].

- Yağlayıcılar ve ayakkabı cilası için doğal grafit
- Otomotiv sektöründe destek materyali olarak karbon siyahı
- Baskı mürekkeplerinde karbon siyahı
- İletken silgilerde asetilen siyahı
- Gaz saflaştırma sistemlerinde dolgu malzemesi ve katalitik destek malzemesi olarak aktif kömür
- Uçak frenleri ve uzay mekikleri için karbon kompozit malzemeleri
- Kompozitlerde kullanmak üzere yüksek mukavemete sahip karbon fiberler
- Metal proseslerinde kullanmak üzere yüksek yüzey alanına sahip grafitler
- Elektrik makineleri için grafit fırça ve bağlantı ekipmanları
- Kopyalama cihazlarında kullanmak üzere karbon siyahı
- Uzay mekiklerinde kullanılan elmas optik pencereler
- Kesme aparatlarında kullanılan polikristalin elmaslar
- Yarıiletkenler için düşük basınçlı işlenmiş elmaslı ısı emdiriciler yaygın kullanıma sahiptirler.

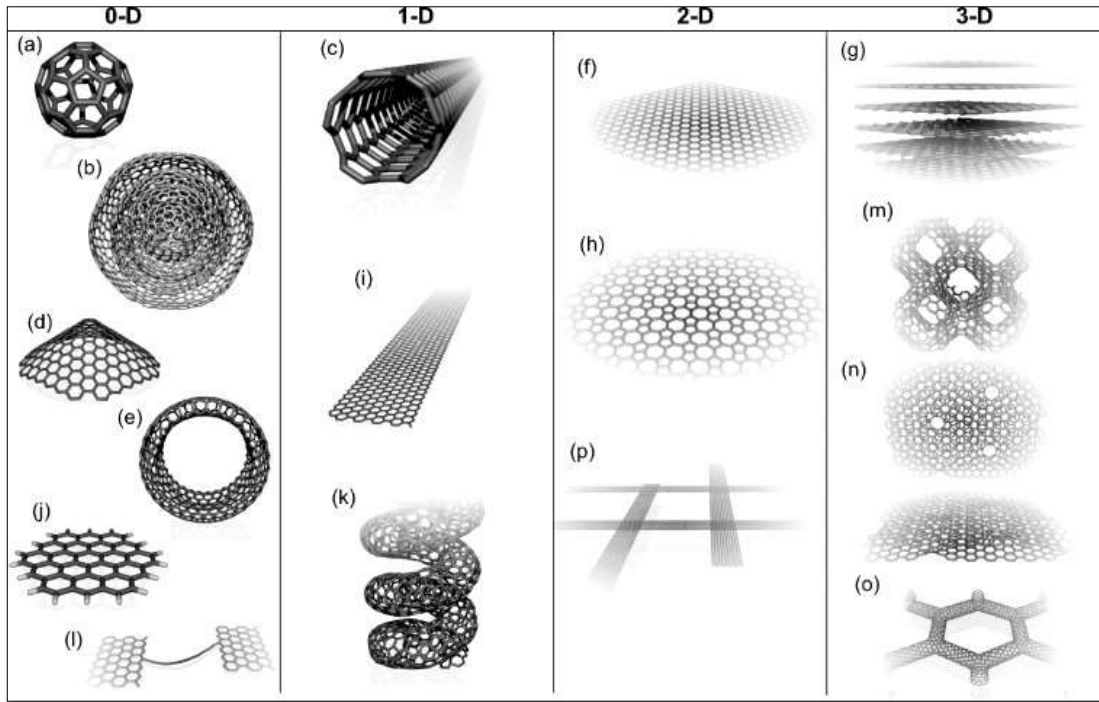
Daha önce bahsi geçtiği gibi sadece grafit ve elmas doğada bulunmaktadır. Diğer karbon temelli ürünler çeşitli prosesler ile üretilmektedirler. Karbon temelli ürünlerin geliştirilmesinde kullanılan yöntemler Çizelge 1.2’de görülmektedir [1].

Çizelge 1.2 Karbon malzemelerin temel üretim prosesleri [1]

Proses	Karbon Ürün
Kalıplama/karbonizasyon	Kalıplı camı karbon üretimi
Piroliz/yanma	Lamba isi karbon karası
Ekstrüzyon/karbonizasyon	Karbon fiber
Yüksek basınç/şoklama	Elmas
Kimyasal buhar biriktirme	Polikristalin elmas/ pirolitik karbon
Püskürtme/plazma	Elmasımsı karbon

1.1.1 Grafit

Genel olarak üç çeşit karbon temelli nanomalzeme bulunmaktadır. Bunlar; karbon nanotüpler, fulleren ve grafendir. Nanoboyuttaki karbon temelli malzemeler standart karbon türevlerine göre sağladıkları üstün özellikleri ile araştırmacıların ilgilerini çekmektedir [2, 3]. Elmas bilinen en kararlı karbon yapısıdır. Yüksek sıcaklıkların meydana getirdiği basınç ile oluşan elmas tetrahedral ağ örgüsüne sahiptir. Her karbon atomu komşu karbon atomu ile kovalent bağlıdır ve dış elektron kabuğu tümü ile doludur. Bunun dışındaki tüm karbon allotropları farklı konformasyonlara sahiptir. Bunlar arasında en çok dikkat çeken; oldukça basit bir moleküler yapıya sahip olan grafen nanopartiküllerdir. Grafen yapılar, 2 boyutlu altıgen kafes şeklindedir. Grafenin bilinen önemli özellikleri; çok kararlı olması, esnek olması ve çok iletken olmasıdır. Grafit ise doğada bulunan ikinci karbon temelli malzemedir. Grafit birbirine zayıf fiziksel etkileşimlerle bağlanmış (Van der Waals etkileşimleri) grafen yapılarından oluşmaktadır [1]. Bu nedenle grafit yapılar kaygandır ve sanayide yağlayıcı olarak yaygın kullanıma sahiptirler. Grafenin aksine yapıları 3 boyutludur. Grafit yazmak amacıyla kalemlerde kullanılır. sp^2 hibritleşmesine sahip farklı tiplerdeki karbon nanoyapılarına ait molekül şematikleri Şekil 1.1’de görülmektedir [2].



Şekil 1.1 sp^2 hibritleşmesine sahip farklı tiplerdeki karbon moleküllerine ait şematik gösterim (a) Fulleren, (b) Grafitik onions, (c) Karbon nanotüp, (d) Nanohorns, (e) Nanotoroids, (f) Grafen, (g) Grafit kristal, (h) Harckelite yüzeyi, (i) Grafen nanoribon, (j) Grafen klastır, (k) Helocoidal karbon nanotüp, (l) Kısa karbon halkaları, (m) 3D schwartzite kristalleri, (n) Karbon nanoköpükler, (o) 3D nanotüp ağları, (p) Nanoribons 2D ağlar [2]

Karbon nanotüpler ise farklı bir karbon allotrop türüdür. Yapı olarak grafenin silindirik bir tüpe katlanılmış halini andırırlar. Sadece nanometre çapında olmasına rağmen milimetre uzunluğunda karbon nanotüpler bulunmaktadır. Altıgen kafesindeki karbonlar arasında bulunan kovalent bağ nedeni ile oldukça kuvvetli yapıya sahiptirler. Ayrıca çevresel eksen boyunca elektronlara ekstra kuantum bağlanması nedeniyle, karbon nanotüpler hem metalik hem de yarı iletken elektriksel özellikleri göstermektedir. Son yıllarda popülerliğini bir miktar kaybeden karbon nanotüpler, üstün özellikleri ile birçok araştırmanın temelini oluşturmuştur. Fulleren ise bir karbon nanotüpün iki eksenli kapalı halidir. 60 karbon atomlu bir fulleren, kimyasalların kapsüllenmesi gibi alanlarda birçok çalışmada kullanılmıştır. Benzer şekilde kuantum sistemlerinin fonksiyonel kubit yaratmak için izole edilmesi ve temel kuantum deneysel çalışmalarında fulleren hem partikül hem de dalga olarak kullanılmıştır [3].

1.1.2 Grafen

Grafen hekzagonal ağ örgüsündeki iki boyutlu karbon allotropudur. Karbon atomları sp^2 ile kovalent olarak bağlanırken, karbon karbon bağı arasında yaklaşık 1,4 angstromluk mesafe bulunmaktadır. Bu uzaklık kovalent bağı çok güçlü olmasına neden olmaktadır. 10 tabakaya kadar Van der Waals bağları ile birbirine bağlı yapılar yine de grafen olarak adlandırılır ve bunlar çok tabakalı grafen olarak bilinirler. Fakat tek tabakalı olanlar yüksek kaliteli grafenler olarak bilinirler [4].

Karbon atomlarının hekzagonal yapısı ile sadece bir atom kalınlığında olmasına rağmen elmastan daha güçlü olan grafen, bilinen en ince materyaldir. 2004 yılındaki keşfi sonrasında silikon ötesi elektroniği, katı hal yüksek enerji fiziği, membran uygulamaları ve yumuşak malzeme geliştirilmesine yönelik, özellikle nanoteknolojik uygulamaları üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır [5]. Grafen, iki boyutlu karbon allotropu olarak bilinmektedir. Tüm karbon yapılarının temel yapı taşlarında olduğu gibi, grafen 3 boyutlu dökme grafitten oluşan altıgen petek örgüsünde (Bk. Şekil 1.1) kovalent olarak işlevselleştirilmiş sp^2 bağlı karbon atomları olan tek bir grafit olarak bilinmektedir. Bu yapı zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bir araya gelerek üç boyutlu grafit yapısını oluştururlar. Grafen oksit ise grafen yapıların $-OH$, $-COOH$ gibi fonksiyonel gruplara sahip halidir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri hem grafen hem de grafitten oldukça farklıdır. Grafen oksitler de spesifik özellikleri nedeniyle sanayide kullanım yeri bulmaktadır [6].

Grafen yapılar iki boyutlu oldukları için elektron aktarımı da sadece iki boyutlu düzlemde gerçekleşebilmektedir. İşte bu üçüncü boyuta bağlı olarak elektronların ek kuantum konformasyonu, grafene çeşitli özellikler kazandırır. Örneğin, elektronlar kafes içerisindeki karbon atomu ile etkileşerek tek bir mobil şarj taşıyıcısı gibi davranan bir sistem yaratırlar. Grafen yüzeyinde hareket eden akım, grafitin aksine üç boyutlu yönde dağılmaz ve daha az direnç ile karşılaşır. Bu durum grafene yüksek seviyede elektriksel iletkenlik özelliği sunar [7]. İki boyutlu bu yapılar incelikleri nedeniyle yüksek geçirgenlik, esneklik ve mukavemet sunabilirler [8].

Grafen, sahip olduğu yüksek termal, elektriksel, optik iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılığı ve dayanıklılığı ile endüstrinin elektronik, sensör, süperkapasitör, biyoloji, kompozit, kataliz, ultrafiltrasyon ve enerji gibi birçok alanında kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır [9]. Özellikle grafitin sanayideki yerini grafen almaya başlamıştır. Fakat grafit doğada bulunmasına rağmen grafen doğada bulunan bir karbon allotropu değildir. Çeşitli fiziksel ve kimyasal prosesler ile hazırlanabilmektedirler. Bu yöntemler genel olarak zor, birkaç basamaktan oluşmaktadır ve genel olarak pahalıdır. Bu nedenle ucuz ve kolay yöntemler ile grafen üretmek hem akademik hem endüstriyel açıdan oldukça önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir.

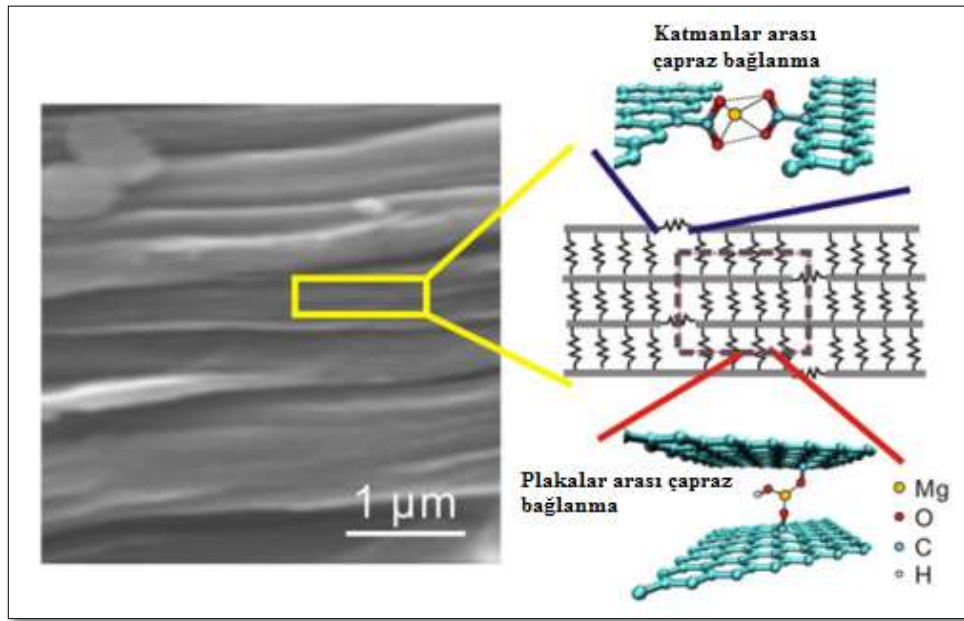
1.1.2.1 Grafenin Elektriksel Özellikleri

Pek çok iletken valans ve iletkenlik bantları çakışır ve elektronları malzeme boyunca hareket ederek işgal eder. Bu özellikteki malzemeler metal olarak bilinirler. Grafen ise elektriği mükemmel olarak iletmesine rağmen metal değil, bir yarı iletkendir. Valans ve iletim bantları çakışmamasına rağmen Fermi seviyesine dokunurlar. Grafenin elektriksel iletkenliği Kuantum elektrodinamiği ve Dirac görece denkleminde göre açıklanabilmektedir. Doktora tez alanına girmediği için bu kuramlar üzerinde ayrıntılı olarak durulmayacaktır. Bu kuramlar, temelde elektronların metallerde olduğu gibi tek tek değil, tamamen farklı bir tür parçacık gibi davranan etkileşimli elektron grupları olarak aktarıldığını açıklamaktadır. Dirac Fermiyon olarak isimlendirilen bu yük taşıyıcıları, 2 boyutlu yüzeyde bağıl hızlarda hareket eder. Bu nedenlerle farklı yük transfer rejimleri oluşturabilirler. Bu özelliği ile saf grafen (oda sıcaklığında 10^{-6} Ω .cm. dirence sahiptir) bazı metallerden bile daha yüksek iletkenliğe sahiptir [3].

1.1.2.2 Grafenin Mekanik Özellikleri

Grafenin mekanik sertliği 130 GPa'dır. Grafenin yüzey hacim oranı tek duvarlı karbon nanotüplerinkinden daha yüksektir. Polimerler düşünöldüğünde nanotip içerisindeki hacme ulaşım mümkün değildir. Bu nedenle polimerlerin tek duvarlı nanotüpler ile etkileşimleri sınırlandırılmış durumdadır. Bu nedenlerle grafenin polimer matrikslerde takviye olarak kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Grafen nanopelletler takviye

malzemesi olarak kullanılmak üzere ideal en/boy oranlarına sahiptirler. Bu zamana kadar yapılmış çalışmalar grafenlerin bu alandaki yerlerini alacaklarını göstermektedir. Grafenin diğer karbon temelli nanomalzemelerden daha iyi mekanik özelliklere sahip olması düzlemsel yapıya sahip olmaları ile açıklanmaktadır [10]. Bu düzlemsel yapı meydana gelen stresi dağıtarak malzemenin mekanik dayanımını arttırmaktadır [10, 11]. Grafene ait bu düzlemsel yapı ve kompozite olan olumlu katkısı Şekil 1.2'deki SEM görüntüsü üzerinden açıklanmıştır [11].

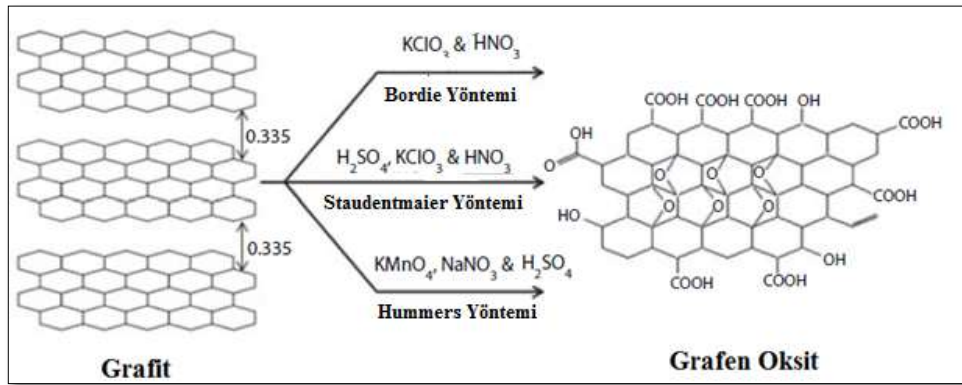


Şekil 1.2 Grafen nanokompozitte bulunan tabaka tiplerine ait SEM görüntüsü. Tabaka ve katmanlar arası çapraz bağlanma etkisine ait görsel [11]

1.1.2.3 Grafenin Sentezlenmesi

Grafenlerin genel sentez yöntemleri grafitteki Van Der Waals bağlarının kopartılmasına dayanan fiziksel ve kimyasal yöntemlerdir. Böylece grafit içerisindeki grafen yapılar tabaka tabaka ayrılırlar. Bu yöntemler arasında genel kullanıma sahip olanlar grafitin mekanik ayrılması, silikon karbit üzerinde örgü grafen geliştirme, kimyasal buhar biriktirme (CVD), metal-karbon eriyiklerinden grafen geliştirilmesi, ultrasonik grafen eksfoliasyonu, gaz CO₂ veya kuru buzun indirgenmesi teknikleridir [9]. Bazı yöntemler teorik olarak pratik görülmesine rağmen yığın grafen üretilmesi oldukça zor ve pahalıdır.

Kimyasal bazı teknikler yığın grafen üretiminde kullanıma daha uygundur. Bunlar grafitin yükseltgenmesi ve sonrasında indirgenmesi esasına dayanır: Karbon nanotüpün çözülmesi ve yükseltgenmesi ve organik grafen sentezi. Bunların arasında en popüler olanı kimyasal yükseltgenme ve indirgenme metodudur. Bu yöntemlerde grafit çeşitli kuvvetli yükseltgeyiciler ile grafit oksite yükseltgenir, sonrasında termal olarak grafene indirgenir. Elde edilen ürün indirgenmiş grafen oksittir. Bilinen en popüler kimyasal grafit eksfoliasyon yöntemleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır (Bk. Şekil 1.3) [9].



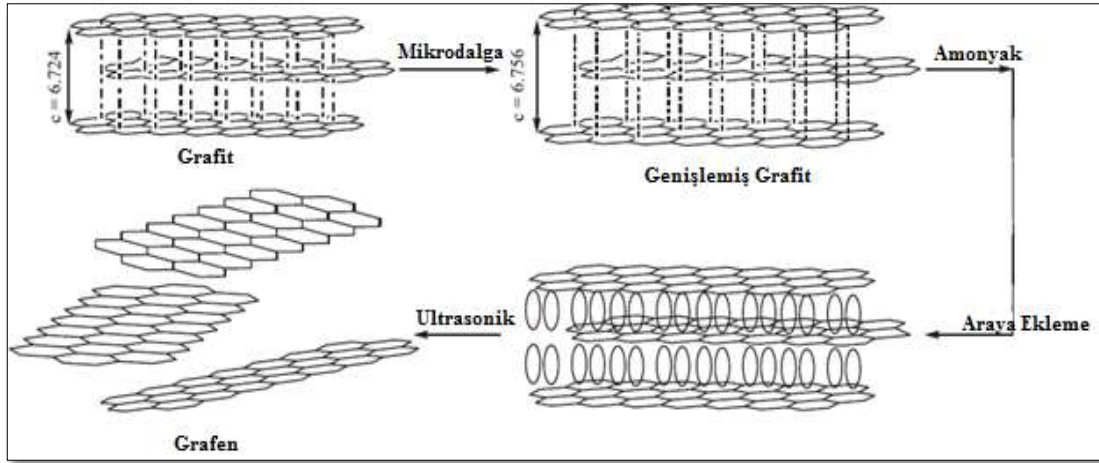
Şekil 1.3 Çeşitli kimyasal yöntemler ile grafen oksit hazırlanması [9]

Kimyasal grafen hazırlama yöntemlerinde oldukça toksik gazların açığa çıktığı bilinmektedir (NO_2 , N_2O_4 , ClO_2). Ayrıca deney süresinde kullanılan NaNO_3 'ün patlama özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenlerle araştırmacılar HNO_3 ve KClO_4 toksik kimyasalların olmadığı yöntemler geliştirmişlerdir. Bu kapsamda geliştirilen yöntemlerden ilkinde NaNO_3 , 9:1 oranında $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ ile artan miktarda KMnO_4 ile reaksiyona sokulmaktadır. Geliştirilen yöntem klasik Hummers yönteminden daha yüksek verim sağlamıştır. Başka bir sentez yönteminde ise grafen oksit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve P_2O_5 'in H_2SO_4 - KMnO_4 ile reaksiyona sokulmasıyla hazırlanmaktadır. Bu yöntemlerde ara ürün olarak karboksilik, aldehit/keton ve alkol/epoksi fonksiyonel gruplarına sahip grafen oksit oluşmakta ve indirgenerek grafen elde edilmektedir. Bazı grafen hazırlama yöntemleri grafen oksitin termal, fotokimyasal, elektrokimyasal, mikrodalga, hidrotermal ve kimyasal ajanlar ile indirgenmesine dayanmaktadır [9].

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde, bakır gibi metal bir substrat fırın içerisine yerleştirilir. Kaplama işlemi düşük vakum altında yaklaşık 1000 °C'lik sıcaklıklarda

ısıtılan fırınlarda gerçekleştirilir. Ortamın ısı ile substrat yüzeyinde nanomalzemenin birikmesi sağlanır [12]. Öncelikle metan ve hidrojen gazı fırın içerisine yönlendirilir. Sonrasında ortamdaki hidrojen gazı metan ve metal substrat arasındaki reaksiyonu katalizler. Böylece metal substrat yüzeyinde karbon atomları kimyasal adsorpsiyon vasıtasıyla birikmeye başlar. Karbon filmin agregat oluşturmamasını önlemek amacıyla fırın hızlı bir şekilde soğutulur. Böylece substrat yüzeyinde kristalize olmuş grafen tabaka veya tabakalar meydana gelir [3]. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin bazı dezavantajları mevcuttur. Substrat ve grafenin termal genleşmelerindeki farklılık nedeniyle yüzeyde buruşukluk meydana gelebilir. Uygun tavlama yöntemi ile buruşukluk giderilebilir. Bir diğer dezavantaj ise kimyasal buhar biriktirme yönteminde kullanılan malzemeler nedeniyle biriktirilen grafenin çeşitli kirlilikler içerebilmesidir [13]. Bu yöntemin en önemli dezavantajlarından birisi ise endüstriyel ölçekte üretimin çok zor olması ve üretim yönteminin çok yüksek enerji ihtiyacı nedeniyle pahalı olmasıdır.

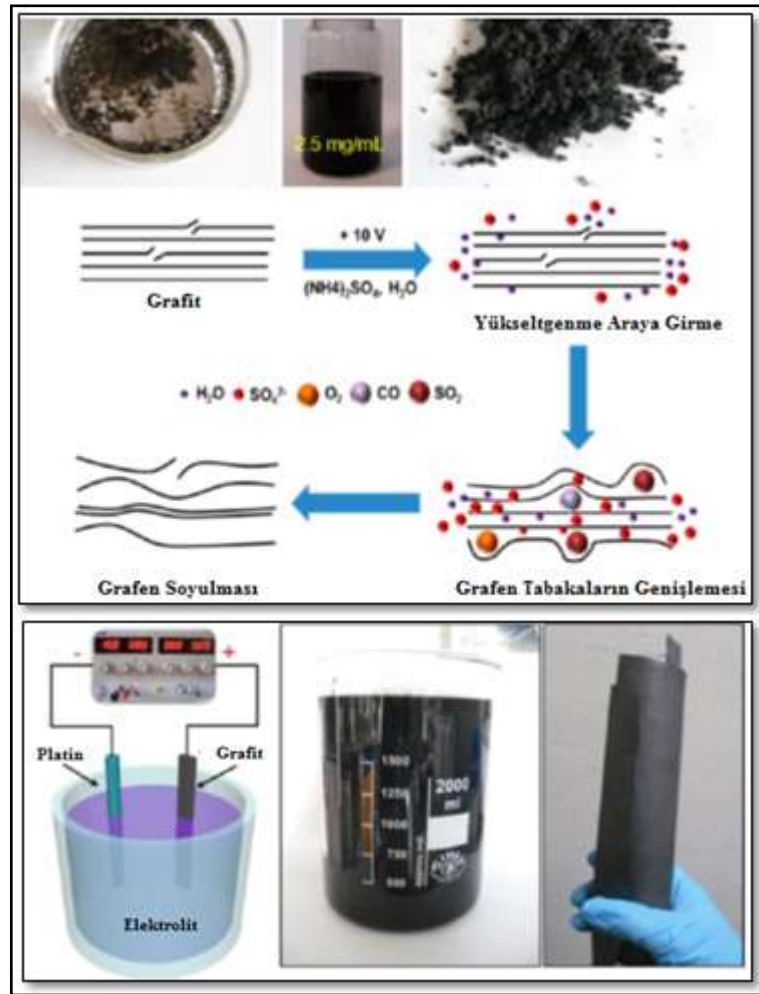
Mikrodalga yöntemleri ile grafen hazırlamak da mümkündür. Bu yöntemlerde uygulanan mikrodalga ile grafitler arasında bulunan Van der Waals çekimlerine ait bağlanmalarda genişleme meydana gelir. Bu genişleme zaten zayıf olan Van der Waals çekimlerini daha da zayıflatır (Grafen tabakaları arasındaki uzaklık 6.724 Armstrong iken 6.756 Armstrong'a çıkar). Sonrasında ortama uygun bir reaktif eklenmesi ile grafen tabakaların ayrılması sağlanır. Bu tip yöntemlerde tüm basamaklar ayrı ayrı uygulanarak grafen üretimi gerçekleştirilebildiği gibi tek basamakta grafen üretimi de gerçekleştirilebilir. Mikrodalga yönteminde reaksiyon ortamına bağlı olarak hem grafen hem grafen oksit elde edilmesi mümkündür [14]. Mikrodalga yöntemlerinde meydana gelen olası mekanizma Şekil 1.4'te görülmektedir.



Şekil 1.4 Mikrodalga yöntemi ile grafen hazırlanması [14]

Bu bölüme kadar bahsedilen grafen hazırlama yöntemleri, ya kullanılan yöntemin endüstriyel ölçekte uygulama zorluğu ya da endüstriyel ölçekteki üretimlerin çok yüksek maliyet gerektirmesi nedeniyle geri planda kalmaktadır. Bu noktada tek basamakta yüksek kalitede grafen hazırlamak için kullanılan elektrokimyasal yöntemler dikkat çekmektedir.

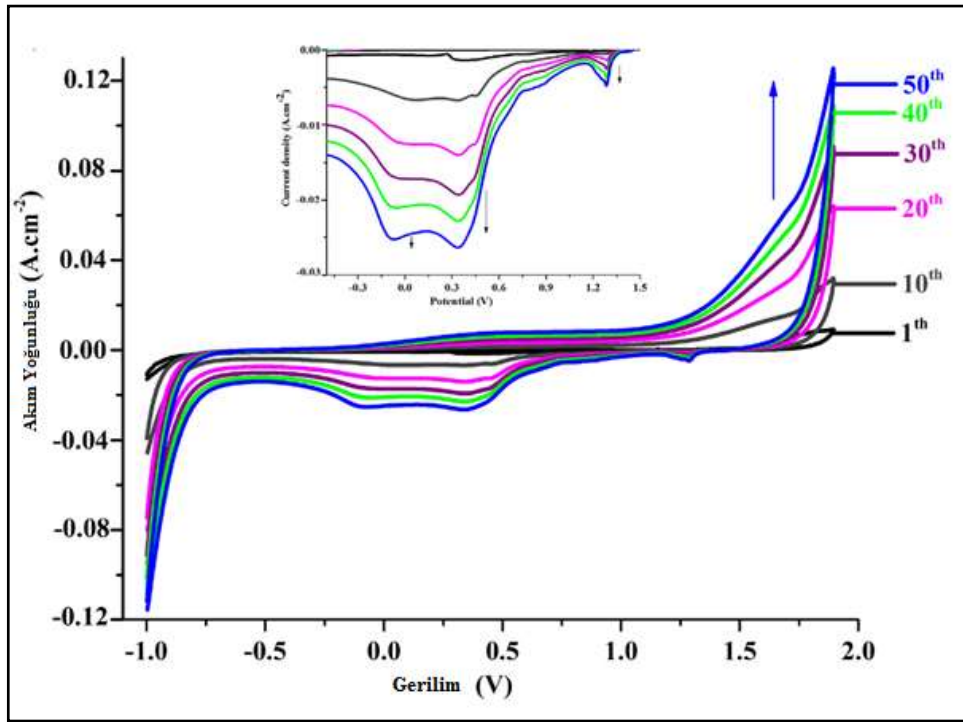
Elektrokimyasal yöntemlerde genel olarak grafen kaynağı olarak kullanılan malzeme iki veya üç elektrotlu çalışma sistemlerinde çalışma elektrotu olarak kullanılmaktadır. Uygulanan gerilim veya akım ile grafit yüzeyinden grafen sıyrılmaya başlar [15, 16]. Gerilimin sonlandırılması ile reaksiyon sonlandırılır. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 gibi sulu tuz çözeltileri kullanarak reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanır. Reaksiyonun olası mekanizmasında uygulanan gerilim ile katot yüzeyinde açığa çıkan OH^- iyonları grafit yüzeyine saldırır. Bu nedenle grafit yüzeyinde bir genişleme meydana gelir. Bu süre boyunca SO_4^{2-} iyonlarının indirgenmesi ve suyun yükseltgenmesi ile SO_2 , O_2 gibi gaz türlerinin oluşmasına neden olur. Oluşan gazlar zaten genişlemiş ve Van Der Waals etkileşimi daha da zayıflamış grafit ara yüzeylerine girerek grafen tabakaların çözeltiye dağılmasını sağlamaktadır [17, 18, 19, 20, 21, 22]. Örnek bir elektrokimyasal grafen hazırlama metodu ve bu yönetime ait mekanizma Şekil 1.5'te görülmektedir.



Şekil 1.5 İki elektrotlu bir elektrokimyasal grafen hazırlama düzeneğinde meydana gelen reaksiyonun şematik gösterimi [16]

Dönüşümlü voltametrinin kullanıldığı farklı grafen hazırlama yöntemleri de bulunmaktadır. Üç elektrotlu bu yöntemlerde grafit temelli elektrot çalışma elektrotu olarak kullanılırken, pozitif yönde yapılan gerilim taraması ile grafit, grafen oksite yükseltgenir. Negatif yönde yapılan gerilim taramasıyla ise oluşan grafen oksit tabakalar grafene indirgenirler. Bu yöntem oldukça pratiktir ve karbon temelli malzeme yüzeyinde kaplama halinde grafen oluşturmak için kullanılmaktadırlar [23, 24]. Bu yöntemler oldukça pratik olmasına rağmen üç elektrotlu sistemler kullanılarak endüstriyel ölçekte üretim yapmak henüz mümkün değildir. Grafen kaplama hazırlanması sürecinde elde edilmiş bir voltamogram aşağıda görülmektedir (Bk. Şekil 1.6) [23]. Şekil 1.6'daki voltamogram incelendiğinde grafit temelli çalışma elektrotunun yaklaşık 1,5 V civarında yükseltgenmeye başladığı görülmektedir. Benzer şekilde

yaklaşık 0,5 V'ta ise yükseltgenmiş grafit, grafene indirgenir ve grafit temelli elektrot yüzeyinde indirgenmiş grafiten oksit oluşumuna neden olur [23].



Şekil 1.6 Kalem ucu grafit yüzeyinde grafen hazırlanması sırasında elde edilmiş bir dönüşümlü voltamogram [23]

Elektrokimyasal yöntemlerin en büyük avantajlarından birisi gerilim akım kaynağının kapatılması ile ara basamak ürünlerinin de kolaylıkla hazırlanabiliyor olmasıdır. Bu yöntemler kullanılarak hem grafit oksit hem grafit hazırlanabilmektedir.

1.1.3 Karbon Fiberler

Karbon fiberler yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesi amacıyla kullanılmaktadırlar. Uygulanan piroliz yöntemi ile %90 kadarıyla karbon içeriğine sahip fiberler hazırlanabilmektedir. 1879 yılında Edison, karbon fiberlerin filament olarak ampullerde kullanılabileceğini belirlemiştir. İlk karbon fiber sentezi selülozik içerikli pamuk ve bambu kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yapılar ısıtıldığında fırın ortamında bulunan hava varlığında filamentlerin karbonlaşması meydana gelir. Bunun nedeni ortamdaki polimerik glikoz yapılarının bozunmasıdır. Karbon fiberlerin elektrik lambalarında filament olarak kullanımı tungstenin kullanılmaya başlaması nedeniyle

çok uzun sürmemiştir. Elektriksel özelliklerinin yanı sıra karbon fiberler genel olarak yüksek gerilme özellikleri, düşük yoğunlukları, yüksek termal-kimyasal kararlılıkları, yüksek termal ve elektriksel iletkenlikleri ve yüksek sürünme dirençleri nedeniyle pek çok araştırma çalışmasında kullanılmaktadır [25]. 1960'lı yıllarda karbon fiberler kompozit malzemelerde yüksek mukavemet özellikleri nedeniyle destek materyali olarak kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda sanayide artan talep ile havacılık ve uzay sistem malzemeleri, askeri malzemeler, türbün kanatları, inşaat, çok hafif boru ve basınç kapları, sağlık, otomotiv ve spor gibi birçok sektörde kullanılmaktadırlar. Kullanılan karbon kaynağına göre elde edilen karbon fiberler çeşitli uygulamalarda kullanılabilmektedirler. Kullanılan karbon kaynağı çok önemli olduğu için karbon fiber üretim parametresi olarak yıllarca ayrıntılı olarak incelenmişlerdir. Akrilik karbon kaynaklarının üretim prosesleri Çizelge 1.3'te görülmektedir. İdeal özelliklerde karbon kaynağının kolaylıkla karbon fibere dönüşmesi, yüksek verimde karbon üretmesi ve ucuz bir süreç sunması istenir. Literatür 4'te çeşitli karbon kaynaklarına ait pek çok çalışma mevcuttur.

Çizelge 1.3 Akrilik karbon kaynaklarının üretim prosesleri [25]

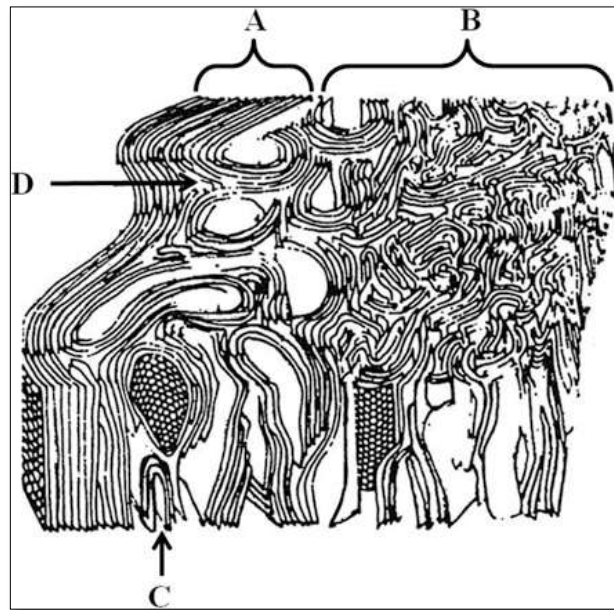
Üretici	Ticari Ünvan	Polimerizasyon Tipi	Çözücü	Polimer % İçeriği
Accordis	Courtelle	Devamlı çözelti	NaCNS	10-15
Asashi	Cashmilon	Devamlı sulu dispersiyon	H ₂ O/HNO ₃	8-12
Hexel	Exlan	Devamlı sulu dispersiyon	H ₂ O/NaCNS	10-15
Mitsubishi	Finel	Devamlı sulu dispersiyon	H ₂ O/DMAC	22-27
Toho	Beslon	Devamlı çözelti	ZnCl ₂	8-12
Toray	Toraylon	Banyo çözelti	DMSO	20-25

1000-1500 °C sıcaklığı arasında ısı muamele sonucunda hazırlanan fiberler, karbon fiber; 2000 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda muamele edilerek hazırlanan fiberler ise grafit fiberler olarak bilinmektedir. Karbon fiberlerin içeriğinde %0-100 arasında grafit bulunduğu bilinmektedir. Bu miktar %99 ve üzerinde bulunması durumunda, yapı grafit fiber olarak isimlendirilmektedir. Karbon fiberlerin içeriğinde en az %92, en yüksek

%100 oranında karbon bulunmaktadır. Karbon fiberler polikristalin yapıdadırlar. Düzlemsel altıgen ağlarda iki boyutlu, uzun menzilli karbon atomları sırasına sahiptirler. Fakat herhangi bir ölçülebilirlik olmadan üçüncü eksen de kristaliktir [25].

Karbon fiberler yüksek mukavemet ve sertlik, boyutsal kararlılık, düşük termal genleşme katsayısı, biyolojik uyumluluk ve yüksek yorulma direnci gibi özelliklere sahiptir. Bu nedenlerle havacılık, otomotiv, kimya endüstrisi, genel mühendislik, roketler, nükleer enerji, kompozit destek materyali, tekstil gibi çeşitli uygulama alanlarında yaygın kullanıma sahiptirler [25].

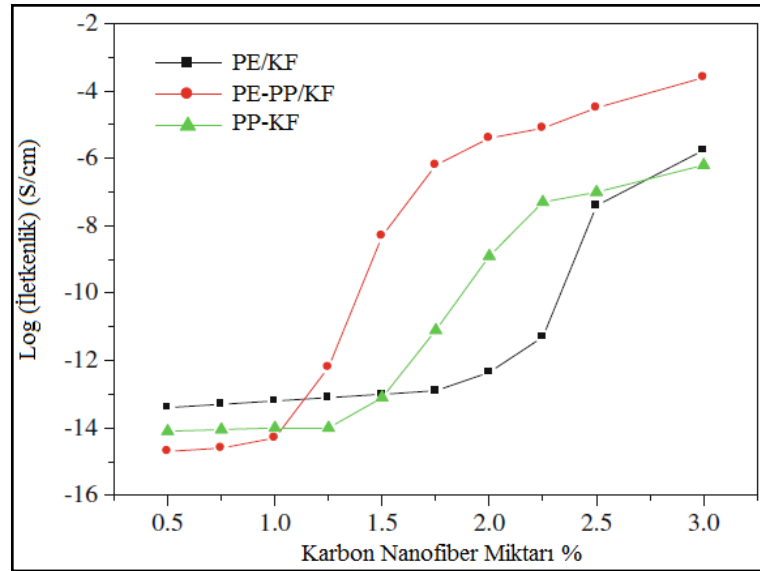
Karbon fiberler temel olarak 4 farklı katmanın bir araya geldiği yapılar olarak bilinirler. Bu katmanlar dış yüzeyde düzenli, iç kısımlarda ise daha amorfumsudur. Tüm katmanların bulunduğu şematik bir karbon fiber yapısı Şekil 1.7’de görülmektedir. Burada A olarak gösterilmiş yapı, daha düzenli olup karbon fiberin yüzeyinde bulunan bölümdür ve yüz bölgesi olarak adlandırılır. B kısmı ise çekirdek bölgesi olarak isimlendirilmektedir. Şekilde görülen C bölgesi, saç tokası olarak isimlendirilen yapıların gösterimidir. D yapısı kama yarığı olarak isimlendirilmektedir. Tez kapsamında yapılmak istenilen işlemler karbon fiberin yüzey bölümünde bulunan yüz bölgesi yani A olarak isimlendirilen yapı üzerinde yapılacaktır [25].



Şekil 1.7 Karbon fiberde bulunan temel yapısal birimler [25]

1.1.3.1 Karbon Fiberlerin Elektriksel ve Mekanik Özellikleri

Karbon fiberler çeşidine bağlı olarak iyi elektriksel iletkenlik sunarlar. Bu nedenle elektriksel olarak iletken kompozitlerin geliştirilmesinde ve enerji depolama sistemlerinde elektrot malzemesi olarak kullanımları mevcuttur. Karbon fiberlerin yapısı grafit fiber yapısına yaklaştıkça, fiber boyunca sağladıkları iletkenlikleri de artış gösterir (Üretim sıcaklığı 900-3000 °C aralığında üretilen karbon fiberler, yapılarında grafit ihtiva ederler. Üretim sıcaklığı arttıkça yapıdaki grafit miktarı da artar). Buhar biriktirme ile hazırlanmış karbon fiberlerin çeşitli polimer ve karışımlarına ilave edilmesi ile iletkenlikte meydana gelen değişim Şekil 1.8’de görülmektedir [25].

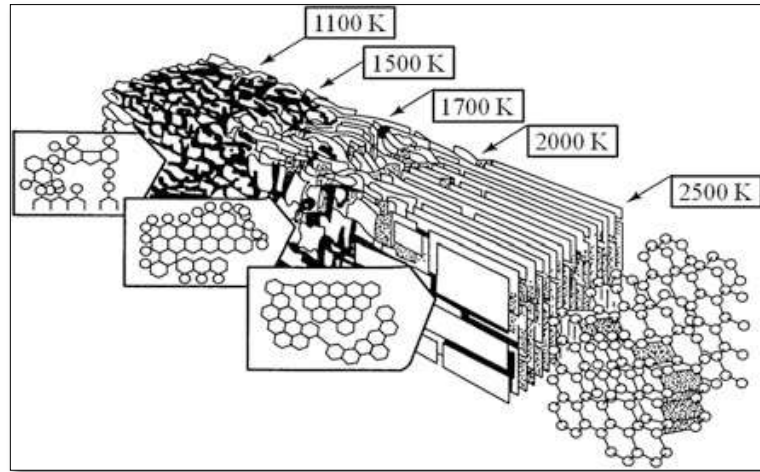


Şekil 1.8 Karbon fiberlerin çeşitli polimer ve polimer karışımlarının iletkenliklerine olan etkisi [25]

Karbon fiberler hafif olmalarına rağmen oldukça yüksek mukavemet sağlarlar. Bu nedenlerle daha önce de bahsedildiği gibi kompozit malzemelerde destek malzemesi olarak kullanımları yaygındır. Karbon fiberler üretildiği sırada sistemde kullanılan şartların tümü fibere farklı bir mekanik özellik kazandırmak için uygulanabilmektedir. Örneğin; yüksek modüllü karbon fiberlerin üretilmesinde karbonizasyon basamağı önem arz eder. Üretim sonrasında yüzeyde yapılan O₂ muamelesi ise kompozitlerine ait kesme mukavemetinde iki katlık bir artış yaparken fiberin çekme dayanımında (%4 – 6) düşmeye neden olur [25].

1.1.3.2 Karbon Fiberlerin Üretimi

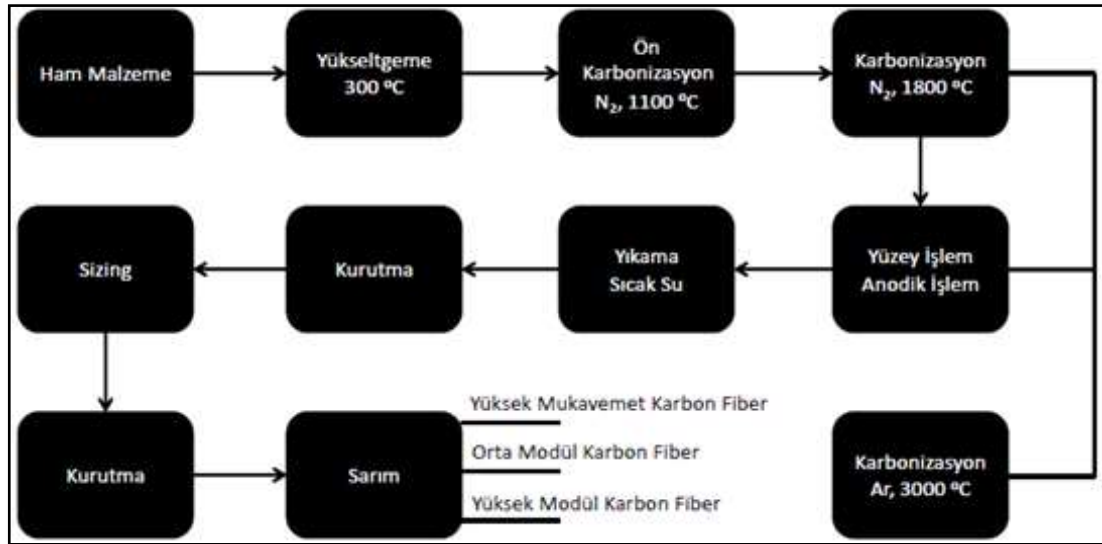
Karbon fiberler genel olarak kontrollü piroliz ile üretilirler. Öncelikle karbon kaynakları yükseltgeme sürecinde 200-400 °C aralığında bir sıcaklık uygulanarak kararlı ve gerilmiş hale getirilir. Sonrasında oksijensiz ortamda karbonlaştırma süreci (800-1600 °C) uygulanarak polimerik karbon kaynağı bozundurulur ve karbon içermeyen kirlilikler (H_2 , O_2 , N_2 vb.) ortamdan uzaklaştırılır. 2000 °C üzerindeki sıcaklıklarda grafitleşme süreci başlar ve karbon fiber içerisindeki grafit miktarı artış gösterir. Artan sıcaklık ile amorfumsu yapı daha düzenli bir hal almaya başlar (Bk. Şekil 1.9). Şekil 1.9'da görüldüğü gibi 1250 K ve üzerindeki sıcaklıklarda karbon fiber daha düzenli bir yapı oluşturmaya başlar ve 2500 K ve daha yüksek sıcaklıklarda tümü ile grafitleşme meydana gelir [25].



Şekil 1.9 Karbon fiberlerin sıcaklığa bağlı olarak grafitleştirilmesi süreci [25]

Akrilik karbon kaynakları, yıllarca başarılı bir yöntem olarak karbon fiber üretiminde kullanılmışlardır. Bu yöntem en yaygın karbon fiber üretim yöntemi olarak hala kullanılmaktadır. Günümüzde akrilik başlatıcılar %85'den fazla akrilonitril monomeri içerirler. Özellikle poliakrilonitril (PAN), karbon elyaf üretiminde çok yaygın kullanıma sahiptir. Akrilik temelli karbon fiberler de yaygın olarak otomotiv, havacılık ve spor ürünleri gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. PAN esaslı karbon kaynakları saf homopolimer ve komonomer olarak iki sınıfa ayrılır. Bunlar arasında en yaygın kullanıma sahip olanları PAN bazlı komonomerlerdir. Bunun nedeni homopolimer PAN'ın karbon fiber prosesinin kontrol edilmesi güç bir yükseltgenme basamağı

içermesidir. Reaksiyon sırasında yüksek ısı ihtiyacı bulunmaktadır ve bu ısı ile meydana gelen termal şok, üretilen karbon fiberin zayıf fiziksel özelliklere sahip olmasına neden olmaktadır. Diğer bir taraftan komonomerler üretilen karbon fiberlerin yüksek kararlılığa sahip olmasını sağlar. Karbon kaynağı polimerin zincir yapılarına ait segmental mobilitesini arttırarak, karbon fiberlerin daha iyi yönlendirilmesini sağlar. Kullanılan komonomer çeşidi ile reaksiyon başlangıç sıcaklığı daha da düşürülebilir. Komonomerlere örnek olarak vinil asetat, metakrilat ve metil metakrilat örnek verilebilir. Bu tip karbon fiberlerin üretilmesinde solüsyon polimerizasyonu, yığın polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve sulu dispersiyon polimerizasyonu yöntemleri kullanılabilmektedir. Tipik bir PAN-temelli karbon fiber üretimi aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Bk. Şekil 1.10) [25].

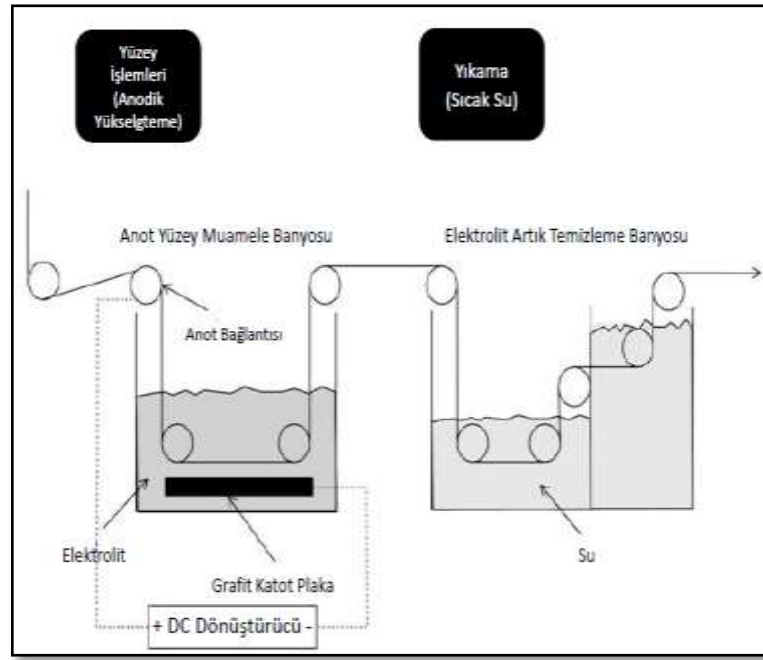


Şekil 1.10 PAN temelli karbon fiber üretim şematığı [25]

1.1.3.3 Karbon Fiber Yüzey İşlemleri

Bu başlıkta anlatılan üretim prosesleri fiber kaynağı ayırmaksızın tüm fiberlere uygulanan evrensel işlemlerdir. Üreticilerin kullandıkları yöntemler arasında farklılıklar bulunmasına rağmen en yaygın kullanılan yöntemlere değinilmiştir. Bu basamak karbon fiberlerin sizing ajanları ile kaplanmadan önce uygulanması gerekli son çalışmaları içermektedir. Karbon fiberlerin yüzey muamelesi elyaf yüzeyinin değiştirilmesi yoluyla bileşiğin mekanik özelliklerinde değişiklik yapmayı amaçlar.

Böylece elyaf kullanılacak uygulamaya uygun hale getirilir. Çeşitli yüzey yükseltgeme teknikleri uygulanırken, bunlardan en çok dikkat çeken anodik yükseltgemedir. En yaygın kullanıma sahip karbon fiber yüzey işlemleri plazma yükseltgeme, elektrokimyasal yükseltgeme, çeşitli asitler ile yükseltgeme ve ısı işlemler ile yükseltgemedir. Bu yöntemde karbon fibere asit, baz veya tuz çözeltisinden geçirildiği sırada, grafit bir katot vasıtasıyla akım veya gerilim uygulanır. En çok kullanılan çözeltiler nitrik asit (HNO_3) ve amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) sulu çözeltisidir. Uygulanan gerilim ile yüzeydeki karbon yükseltgenir ve yüzeyde $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ gibi fonksiyonel gruplar oluşur. Bu fonksiyonel gruplardan, yüzeye sizing ajanı kaplamak veya kompozit uygulamalarda polimer ile olan ara yüzeyi geliştirmek için yararlanılır [25]. Bu basamak tez kapsamında yürütülecek çalışmalar açısından oldukça önemlidir. İncelenen çalışmalar kapsamında anodik yükseltgenme basamağında bazı teknik fizibilite eksiklikleri olduğu düşünülmektedir. Doktora tez ekibi, literatürde anodik yükseltgenme olarak bilinen fiber modifikasyon basamağının, düzenli yapıların bulunduğu karbon fiber yapılarında, grafen oksit oluşumuna neden olduğunu düşünmektedir. Fakat yapılan literatür incelemeleri doğrultusunda yükseltgenen bir karbon fiberin tekrar indirgenerek elektriksel ve mekanik özelliklerinin nasıl değiştiğinin incelenmediği görülmüştür. Bu yöntem 1990'ların başından beri uygulanan alışıldık bir metot olduğu için grafen oksitin oluşumu dikkat çekmemiştir. Proseste yapılacak birkaç değişiklik ve iyileştirme ile karbon fiber yüzeyinde grafen kaplama yapılabileceği gibi çözelti ortamından da grafen oksit üretimi yapılabilecektir. Anodik oksidasyon ve sonraki basamaklara ait şematik gösterim Şekil 1.11'de görülmektedir [25].



Şekil 1.11 Karbon fiberlerin anodik elektroliz ile yükseltgenmesine ait şematik gösterim [25]

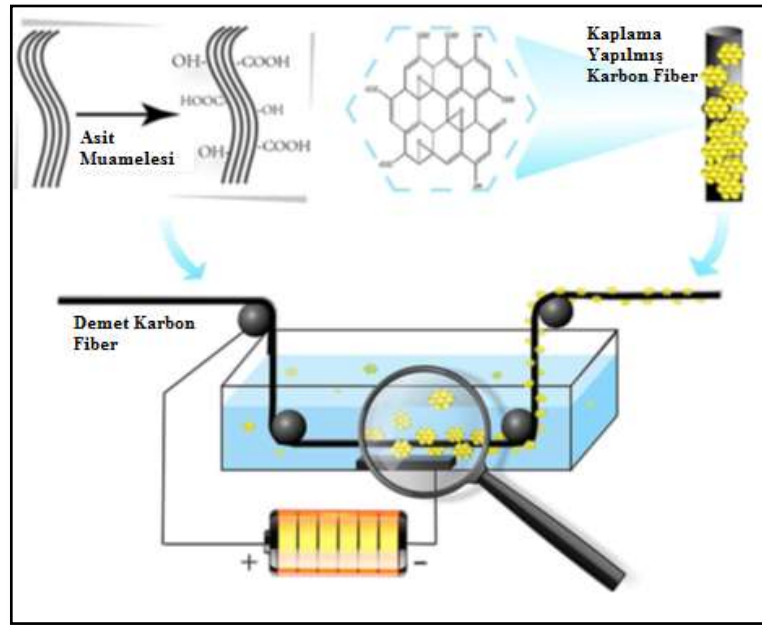
1.1.3.4 Karbon Fiberlerin Çeşitli Yöntemler ile Modifikasyonu

Grafit, karbon temelli malzemeler arasında termodinamik olarak en kararlı yapıya sahip malzemedir. Grafit tabakalaşmış AB istifli kristal yapısıdır. Kristal yapı 4 atomdan oluşan hegzagonal örgüye sahiptir. Grafitin yoğunluğu $2,26 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Karbon fiberler de karbon tabakaların oluşturduğu yapıya sahip olmalarına rağmen komşu katmanlar arasında etkileşim olmaması nedeniyle AB istifli yapı sergilememektedir. Dahası karbon fiberdeki tabakalar tipik olarak boyut ve paralellik ile limitlendirilmiştir. Sonuç olarak, karbon fiber yapısındaki karbonlar tipik olarak amorfudur. Bu nedenle grafitte olduğu gibi düzenli paket yapıları bulunmamaktadır. Karbon temelli malzemenin kristal yapıda olması grafen eksfoliasyonunu destekler niteliktedir. Yani grafenin grafit temelli bir malzeme üzerinden eksfoliasyonu daha kolay ve daha düşük enerji gerektirir [26]. Karbon fiber amorf benzeri yapıya sahip olduğu için bu malzeme üzerinden grafen hazırlanmasının daha zor olacağı düşünülmektedir. Yine de laboratuvar ölçekli dahi olsa karbon fiberlerden grafen hazırlandığı çeşitli yöntemler mevcuttur [11, 24, 27].

Piyasadan satın alınmış veya çeşitli yöntemler ile hazırlanmış karbon fiberlerin grafen veya grafen oksit ile modifiye edilmesine yönelik çalışmalar mevcuttur. Bu yöntemlerin

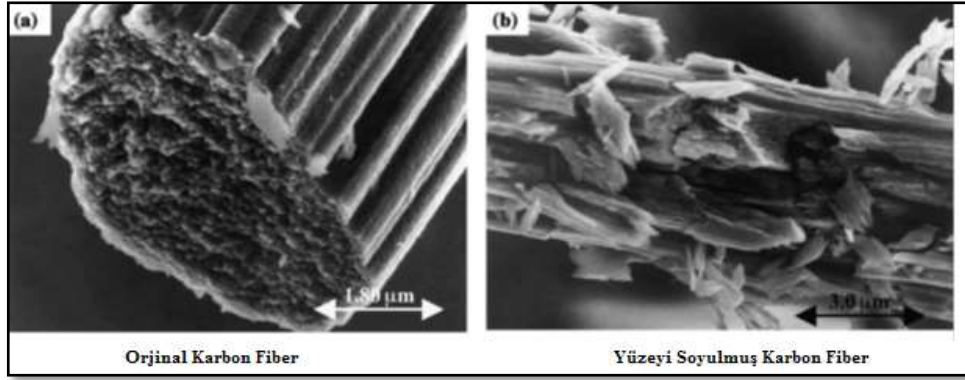
bazılarında karbon fiber grafen veya grafen oksit kaynağı olarak da kullanılırken [11, 24], bazı yöntemlerde ise direkt olarak ortama grafen veya grafen oksit eklenmiş ve karbon fiberin yüzeyinde biriktirilmesi sağlanmıştır [27].

Karbon fiber yüzeyine direkt olarak grafen oksit kaplanması amacıyla karbon fiber demet halinde elektrolit çözeltisi içerisinde geçirilmekte ve pozitif elektrot olarak kullanılmaktadır. Bu sırada çözelti ortamına eklenmiş grafen oksitler elektroforetik akış ile karbon fiber yüzeyinde biriktirmektedir [27]. Benzer şekilde elektroforetik biriktirme yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit ve karbon nanotüp karışımı karbon fiber demeti yüzeyinde kaplanmaktadır [28]. Bu yöntemlerin kullanıldığı sınırlı sayıda çalışmaya ilişkin şematik gösterim Şekil 1.12’de görülmektedir.



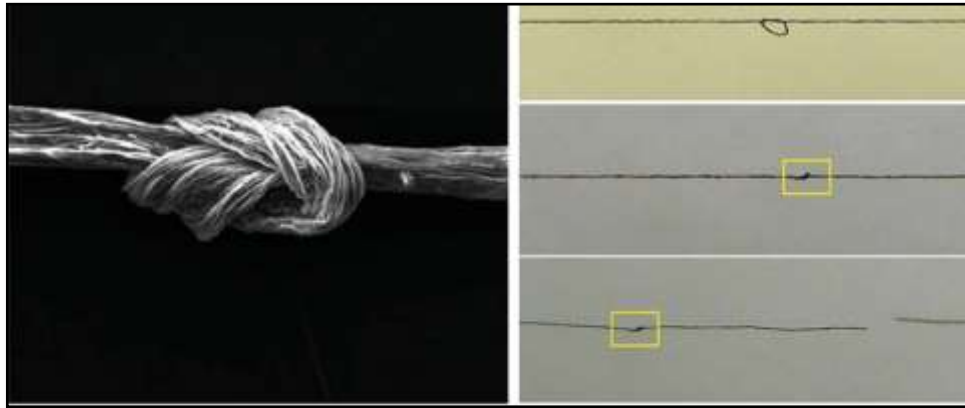
Şekil 1.12 Elektroforetik biriktirme yöntemi ile karbon fiber modifikasyonu [27]

Karbon fiberlerin çeşitli yöntemler ile yükseltgenmesine yönelik çalışmalar mevcuttur. Bunlardan bazılarında demet karbon fiber direkt olarak yüksek sıcaklık ile muamele edilmektedir [29, 30]. Fakat bu yöntem ile elde edilen yüzey sadece grafen oksit kaplıdır. Grafene dönüştürmek için ikinci bir basamağa daha ihtiyaç duyulmaktadır ve bu zamana kadar yapılmış çalışmalarda oluşan grafen oksit tabakanın indirgenmesine yönelik bir basamak görülememiştir. Yüzeyde yapılan işlem ile meydana gelen değişim Şekil 1.13’teki Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntülerinden görülmektedir [29].



Şekil 1.13 PAN-Temelli karbon fiberlerin 1000 °C'deki hızlı ısıtılması sonucunda yüzeyinde meydana gelen değişimi gösteren taramalı elektron (SEM) mikroskop görüntüleri [29]

Elektrolit ortamındaki grafen oksit, çeşitli elektrokimyasal yöntemlerle gerilim uygulanarak direkt olarak fiber yüzeyinde biriktirilmiştir [31]. Diğer bir yöntemde ise grafitleştirilmiş fiber, grafen fiber kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde karbon fiber yerine grafen fiber direkt olarak hazırlanmaktadır. Benzer yöntem kullanılarak grafen oksit fiberlerin hazırlanması mümkündür [32, 33]. Bu yöntemin dezavantajı tek bir fiber üzerinde çalışılmış olması ve grafitleştirilmiş fiber hazırlanmasının kolay olmamasıdır. Hazırlanan grafen ve/veya grafen oksit fibere ait taramalı elektron mikroskop görüntüsü Şekil 1.14'te görülmektedir.

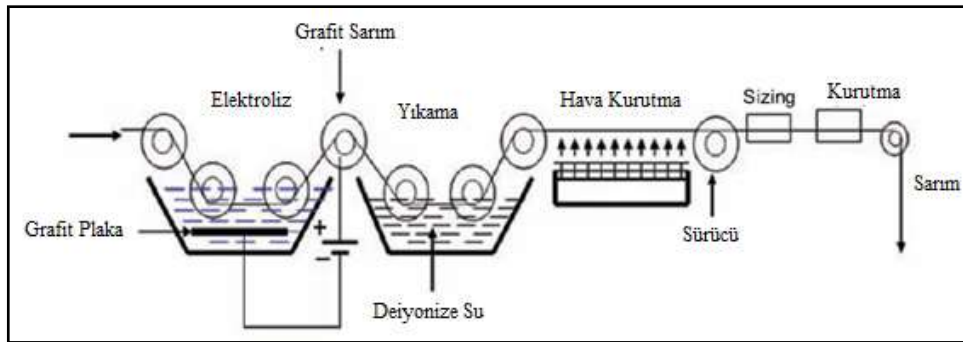


Şekil 1.14 Grafen fibere ait geçirgenlik elektron mikroskop (TEM) görüntüsü [33]

Görüldüğü üzere karbon fiber yüzeyinin grafen ile modifikasyonuna yönelik çalışmalar mevcuttur. Özellikle elektrokimyasal yöntem ile karbon fiber yüzeyinde grafen hazırlanması dikkat çekicidir. Bu yöntemde, karbon fiber üç elektrotlu sistemin çalışma elektrotu olarak kullanılmaktadır. Daha önce de bahsedildiği üzere grafit temelli

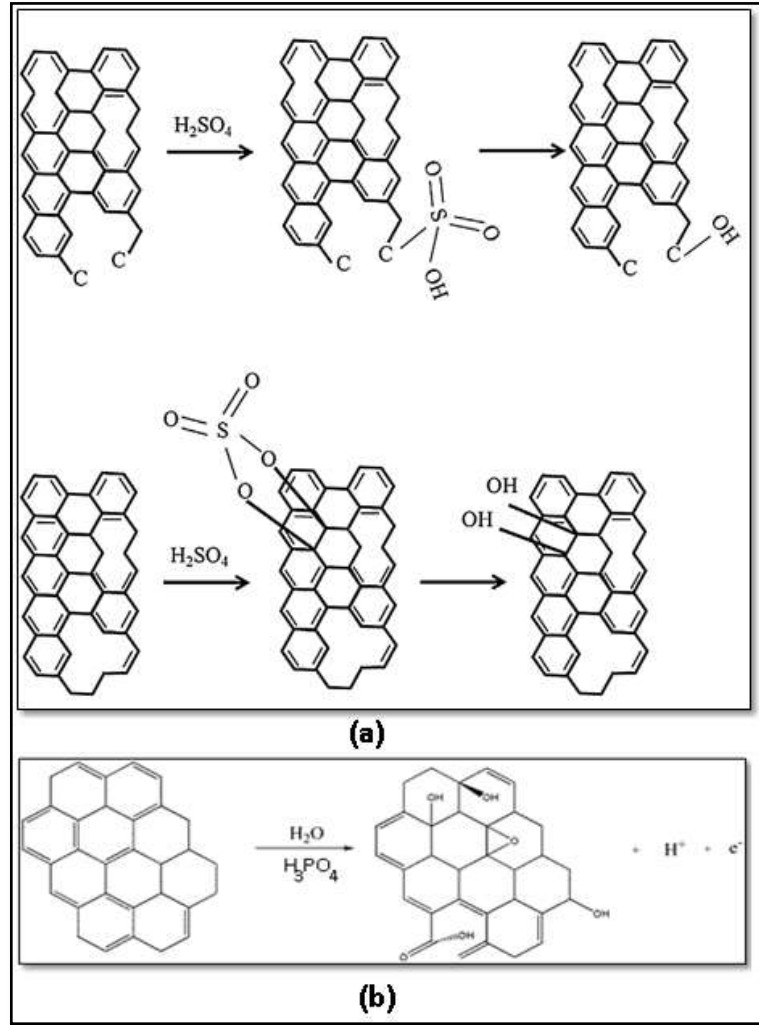
elektrotlarda olduğu gibi pozitif yönde gerilim taraması ile yüzeyde, önce grafen oksit, sonra katodik yönde gerilim taraması ile indirgenmiş grafen oksit oluşturulmaktadır. Üç elektrotlu sistemler endüstriyel ölçekte üretim için uygun olmamasına rağmen elektrokimyasal yöntem ile karbon fiber yüzeyinin grafen ve grafen oksite dönüştürülebildiği görülmüştür. Yürütülecek tez çalışması ile benzer elektrokimyasal düzeneğin endüstriyel ölçekte grafen oksit fiber ve grafen fiber hazırlanmasında kullanımı hedeflenmektedir.

Anodik yükseltgeme ile karbon fiberler devamlı olarak yükseltgenebilmektedirler. Bu proses karbon fiberin üretimi sonrasında, yüzey fonksiyonelleşmesi sağlamak amacıyla oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu amaç doğrultusunda çeşitli elektrolit çözeltileri kullanılabilir. Bu amaç doğrultusunda asit, baz ve tuz çözeltileri kullanılmaktadır. Katot olarak grafit kullanılmaktadır. Uygulanan akım ile karbon fiberler yükseltgenmekte ve sonraki banyoda yüzeyleri yıkanmaktadır. Bu uygulamanın nedeni karbon fiberlerin yüzeyinde fonksiyonel grup oluşturarak epoksi gibi termosetler ile ara yüzeylerini geliştirmektir [34, 35, 36, 37, 38]. Karbon fiberler için olası bir anodik yükseltgeme şematiği Şekil 1.15'te görülmektedir.



Şekil 1.15 Karbon fiberlerin yüzey muamelesi için uygulanan anodik yükseltgeme sistemi şematiği [34]

Anodik yükseltgenme sırasında meydana gelen reaksiyona ait olası mekanizmaya göre: Öncelikle karbon atomları sülfür ve oksit içeren gruplar ile fonksiyonelleşir. Sülfü grupları yüzeyden ayrılırken ayrıldıkları bölgede $-OH$ oluşumuna neden olurlar. Anodik yükseltgeme ile meydana gelen reaksiyon mekanizması Şekil 1.16a'da görülmektedir [36]. Tez kapsamında meydana gelen olası reaksiyon Şekil 1.16b'de yer almaktadır.



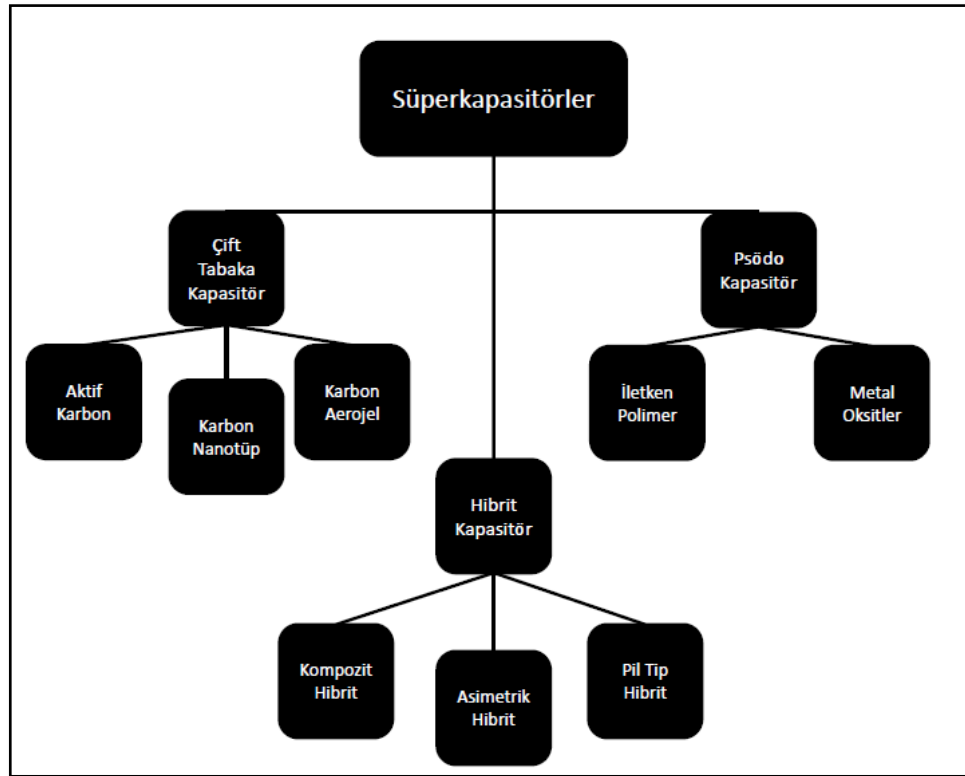
Şekil 1.16 (a) Anodik yükseltgeme ile karbon fiber yüzeyinde meydana gelen olası reaksiyon mekanizması [36], (b) Tez kapsamında yürütülen anodik yükseltgeme işleminde meydana gelen olası reaksiyon mekanizması

1.1.4 Süperkapasitörler

Geleneksel kapasitörler, yalıtkan bir malzeme ile ayrılmış iki iletken elektrottan oluşmaktadır. Çalışma esnasında uygulanan gerilim ile zıt yüklü iyonlar elektrotların yüzeylerine doğru hareket ederler. Bu işlem kapasitörün şarj edilmesidir. Tam tersinde ise sistemden gerilim veya akım çekilmesi ile tam tersi olay meydana gelir. Bu ise kapasitörün deşarjıdır [39].

Süperkapasitörler oldukça yüksek kapasitanslı kapasitörlerdir. Sıradan elektrolitik kapasitörlere göre yaklaşık olarak 10-100 kat daha fazla enerjiyi depolayabilirler.

Süperkapasitör terminolojisi açık değildir. Ticari süperkapasitörlerin ismi ilk verilen çift tabaka kapasitörlerin prototip isminden kaynaklanmaktadır. Süperkapasitörler psödo kapasitörler ve ultrakapasitörler olarak da bilinirler. Süperkapasitörlerin, kapasitörlerden temel farkı oldukça yüksek spesifik kapasitansa sahip olmalarıdır. Süperkapasitörler bilinen elektrokimyasal hücre sistemlerinin eşdeğeridir. Bu nedenle yıllardır elektrokimyacılar tarafından incelenmişlerdir. Süperkapasitörler daha hızlı şarj ve deşarj edilmeleri ile sıradan şarj edilebilir pillere göre farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Sıradan kapasitörlerde olduğu gibi katı dielektrik malzemeler kullanılmaz. Süperkapasitörlerde enerji depolama bilinen iki mekanizma ile gerçekleşmektedir [39]. Süperkapasitörler yük depolama mekanizmalarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar (Bk. Şekil 1.17).



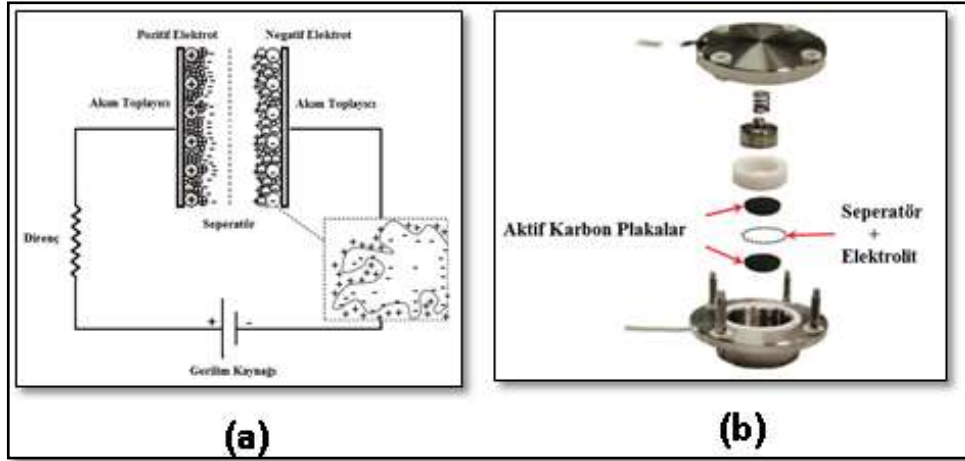
Şekil 1.17 Süperkapasitörlerin sınıflandırılması [40]

Psödo kapasitörler elektrik enerjisini elektrot ve elektrolit arasındaki faradik yük aktarımı ile sağlarlar. Bu yük aktarımları elektrosorpsiyon, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile meydana gelmektedir. Psedökapasitörlerde çift tabaka kapasitörlerinin aksine elektrot yüzeyinde bir reaksiyon meydana gelir. Yani şarj transferi bir redoks

reaksiyonu ile oluşur. Psedökapasitörlerde faradik elektron transfer iyonları, elektrotun atomlarına kilitlenir ve şarj-deşarjı normal pillere göre çok daha hızlı hale getirir. Psödo kapasitörlerde genel olarak iki elektrot malzemesi kullanılmaktadır. Bunlar metal oksitler ve iletken polimerlerdir. Psödo kapasitörlere örnek olarak MoO_2 , FeOOH , RuO_2 metal oksitleri ve PEDOT iletken polimeri örnek olarak gösterilebilir [39, 40].

1.1.4.1 Çift Tabaka Kapasitörleri

Çift tabaka kapasitörleri, elektrostatik yükün elektrik enerjisine dönüştürüldüğü sistemlerdir. Süperkapasitörlerde şarj genellikle karbon temelli elektrotların yüzeyinde meydana gelen çift tabaka ile oluşmaktadır. Elektrokimyasal olarak ulaşılabilen alan fiziksel yüzey alanına eşit değildir. Malzemenin mimarisi elektrolit içerisindeki iyonların elektrot yüzeyine ulaşımını sağlayacak şekilde özel olarak tasarlanmaktadır. Bu tip süperkapasitörlerin güç ve enerji yoğunluğu kapasitans ve eşdeğer direnç olarak bilinen iki önemli parametre tarafından belirlenmektedir [41]. Her iki parametre de aktif elektrot malzemesi, akım toplayıcı tipi, seperatör malzemesi ve kullanılan elektrolite göre değişir. Aktif elektrotlar genellikle yüksek kimyasal kararlılığa ve yüksek yüzey alanına sahip, toksik olmadığı bilinen aktif karbondan yapılmaktadır. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler ikiye ayrılırlar; sulu çözeltiler ve organik çözeltiler. Sulu çözeltiler düşük iç dirence sahip olmaları nedeniyle yüksek güç gerektiren uygulamalar için uygundur. Organik çözücü içeren elektrolitler ise geniş gerilim çalışma aralığı sunarlar. Yeni tip elektrolitler ise polimer jel elektrolitler olarak bilinmektedir [39, 40]. Sıradan bir süperkapasitörün parçaları ve sistemin çalışma şematığı Şekil 1.18’de görülmektedir.



Şekil 1.18 (a) Çift tabaka kapasitörüne ait şematik [42], (b) Simetrik iki elektrotlu bir çift tabaka kapasitörü [41]

Yüksek döngü sayıları ile kullanılabilmeleri, yüksek güç yoğunlukları ve uyumlu enerji kapasiteleri nedeniyle çift tabaka kapasitörleri modern enerji depolama uygulamalarında önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Elektrikli araçlarda, ağır vinçlerde, uçak acil çıkış kapılarında ve yenilenebilir enerji sistemlerinde yaygın kullanıma sahiptirler [40].

Sulu elektrolitler ile çalışılabilen maksimum gerilim değeri yaklaşık 1,2 V'tur. Bu tip süperkapasitörler ile yüksek gerilim gerektiren uygulamalarda çalışılacağına hücre sayısını arttırmak zorunluluğu bulunmaktadır. Elektrolitin iletkenliği, organik çözücülü elektrolitlerinkinden çok daha yüksek olduğu için bu tip kapasitörlerin güç kapasitesi doğrudan etkilenmektedir. Bu özellikleri bu tip süperkapasitörlerin çok hızlı şarj edilmesini ve deşarj edilmesini sağlarlar. Ayrıca sulu çözeltiler organik çözücülü elektrolitlere göre oldukça ucuzdur ve kolaylıkla bulunabilirler. En sık kullanılan sulu elektrolitler 1,0 mol/L H_2SO_4 ve 6,0 mol/L KOH'dır [39, 42, 43].

Organik çözelti içeren elektrolitlerin kullanılması ile süperkapasitörlerin çalışma gerilimleri 3 V'a kadar çıkabilmektedir. Böylece yüksek gerilim gerektiren uygulamalara daha kolay adapte edilebilirler. Organik elektrolitlerde iletkenlik genellikle PF_6^- ve PF_4^- anyonlarını içeren tetraalkilamonyum tuzlarının organik çözücülere eklenmesi ile sağlanır. En yaygın kullanıma sahip organik çözücü asetonitrildir. Organik çözücülerin en büyük dezavantajı vizkozitelerinin yüksek olması nedeniyle elektrot aktif yüzey

alanından yeterli seviyede yararlanamamasıdır. Bu durum zaten organik çözücünün yüksek direnci nedeniyle yüksek olan iç direncinin daha da artmasına neden olur [39, 42, 43].

Günümüzde süperkapasitörlerin en yaygın kullanıldığı alan tüketici elektroniğidir. Televizyon kumandaları, kamera ani aydınlatma sistemleri, cep telefonları, tabletler, dizüstü ve masaüstü bilgisayarlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzde en önemli kullanım alanlarından birisi hibrit araçların pillerini veya yakıt hücrelerini desteklemektir. Bu tip uygulamalarda sıradan pillerin yapamadığı çok hızlı şarj ve deşarj olma özelliklerinden yararlanılmaktadır. Maxwell Technologies, Siemens, NEC, Panasonic, Elna, Tokin gibi büyük sanayi devi firmalar kapasitör geliştirilmesi üzerine çalışmaktadır. Günümüzde oldukça yaygın kullanıma sahip kapasitörler Şekil 1.19'da görülmektedir [40].



Şekil 1.19 Çeşitli ticari süperkapasitör örnekleri [40]

1.1.5 Kompozit Malzemeler

20. yüzyılın ortasından itibaren fen bilimleri alanında meydana gelen ilerlemeler, sanayinin birçok alanında daha yüksek performans özelliklerine sahip malzemelere olan ihtiyacı arttırmaya başlamıştır. Daha doğrusu, sanayide klasik kullanıma sahip malzemeler teknolojinin gelişimine ayak uyduramamaya başlamışlardır. Bu nedenlerle malzeme araştırmacıları daha güçlü, daha iletken, ısı dayanımı daha yüksek, daha

yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip malzemeler geliştirmek için çalışmalar yapmaya yönelmişlerdir. Bu amaç doğrultusunda farklı bileşenlerden meydana gelen ve malzemeye kendi özelliklerinden farklı karakteristikler katan kompozit malzemeler önem kazanmışlardır. Son zamanlarda yüksek mukavemet/ağırlık, rijitlik(katılık)/ağırlık oranlarına sahip fiber takviyeli reçine kompozitler, uçak ve uzay taşıtları gibi ağırlık konusunda yüksek hassasiyete sahip uygulamalarda kullanım alanı bulmuşlardır. Kompozit malzemeler, yüksek mukavemet, kolay şekillendirme, elektriksel özelliklerde iyileştirme, ısı ve ateşe dayanım, titreşim sönümleme, korozyon dayanımı gibi avantajlar sunmasına rağmen genel olarak kullanılan hammaddelerin pahalı olması, raf ömürlerinin çok uzun olmaması gibi bazı dezavantajlara da sahiptirler [44].

Kompozit malzemeler ile üretilecek parçalar tasarlanırken, üretilecek parçanın hangi alanda kullanılacağı yüksek önem taşımaktadır. Üretilecek parçaya bu kapsamda bakılarak, yüksek dayanım, düşük ağırlık, yüksek iletkenlik ve yüksek kimyasal kararlılık gibi özellikler kazandırılabilir. Kompozit malzemelerde çekirdek olarak, bir takviye edici, bunun çevresinde hacimsel çoğunluğu oluşturan bir matriks malzeme bulunmaktadır. Buradaki takviye edici malzeme, kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğini sağlamaktadır. Matriks malzeme ise, plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önler ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirir [44].

Kompozit malzemeler genel matriks malzemesinin türüne göre üç alanda sınıflandırılırlar. Bunlar polimer matriksli kompozitler, metalik matriksli kompozitler ve seramik matriksli kompozitler olarak bilinirler. Bileşenlerinin şekillerine göre sınıflandırıldıklarında ise partikül takviyeli kompozitler, fiber takviyeli kompozitler, tabaka yapılı kompozitler ve dolgu yapılı kompozitler olarak sınıflandırılırlar [44, 45].

Ara faz, elyaf ve matriks arasındaki etkileşimleri ve dolayısıyla yapısal kompozitlerin mekanik özelliklerini kontrol eder. Çekme mukavemeti ve modülü gibi mekanik özellikler esas olarak elyafın gerilme özellikleri, hacim fraksiyonu, oryantasyon ve uzunluk tarafından kontrol edilir. Fazlar arası mühendislik için bazı genel tasarım kavramları bulunmaktadır. Örneğin, yüksek sertlik ve mukavemet elde etmek için elyaf ve matriks arasında kuvvetli bir bağlanma önerilirken, nispeten zayıf ara yüz bağları

genellikle çarpma ve darbe koşullarında enerji emme performansını geliştirir. Fiber takviyeli polimer kompozitlerde, uygulama kolaylığı nedeniyle karbon ve cam fiberler yaygın olarak kullanılırlar. Polimer matriksli kompozitlerde matriksten takviye malzemesine yük aktarımı, fiber matriks ara yüzeyine bağlıdır [46]. Matriks ve arafazın yapışması kompozitin bütünlüğü ve amaçlanan uygulamalarda kullanılabilmesi açısından çok büyük öneme sahiptir. Örneğin, alınan bir darbenin zayıf olan matriksten daha mukavemetli taraf olan takviye üzerine aktararak sönmülendirilmesini sağlar [47]. Bu gibi nedenlerle kullanılan takviye materyali ve matriks etkileşimini arttırmak oldukça önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Bu etkileşimi arttırmaya yönelik olarak nanomalzemelerin kullanımı da yaygınlaşmaktadır.

Günümüzde cam fiber takviyeli polimer kompozitler oldukça yaygın kullanıma sahiptirler. Cam fiberler yüksek modül, iyi dayanım, düşük maliyet ve farklı birçok polimere iyi yapışması gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Daha zorlayıcı uygulamalarda ise karbon fiberler cam fiberlere göre daha yüksek performans sağladıkları için tercih edilmektedirler. Karbon fiberlerin en büyük dezavantajları ise cam fibere göre pahalı olmaları ve polimer matrikslere tutturulmalarının çok kolay olmamasıdır [48]. Bu dezavantajlarına rağmen karbon fiber takviyeli polimer kompozitler sağladıkları yüksek dayanım nedeniyle endüstrinin havacılık, denizcilik, taşımacılık ve savunma sanayisi gibi alanlarında yaygın kullanıma sahiptirler [49].

1.1.6 Elektrokimyasal Sensörler

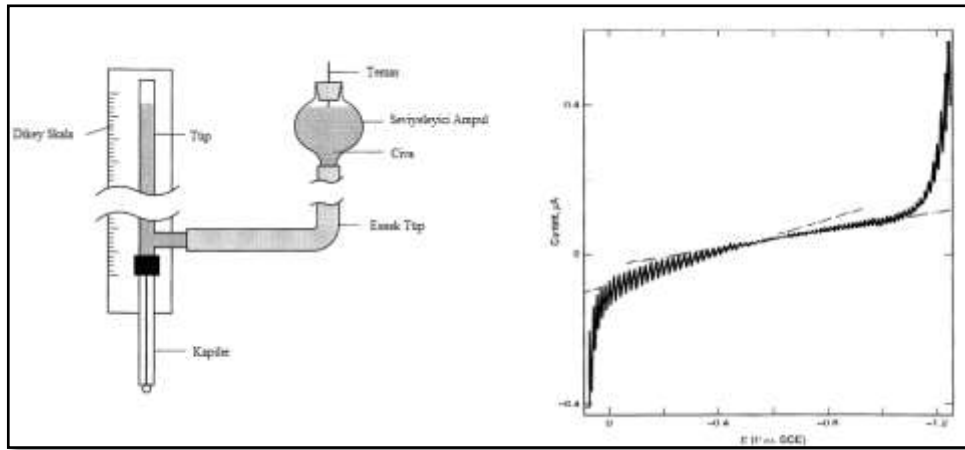
Kimyasal ve biyokimyasal sensör geliştirilmesi günümüzün Analitik Kimya araştırmalarının en aktif alanlarından birisidir. Sensörler bir güç çevirici ile bir türün tanınması için kullanılan küçük cihazlardır. Bu tip cihazlar karmaşık matrikslerdeki analitin ölçülmesi amacıyla direkt olarak kullanılabilirler. Örnek matriks içerisindeki analiti tanımak için çeşitli ölçüm tipleri mevcuttur. Elektrokimyasal sensörler ise kimyasal sensörlerin önemli bir alt sınıfını temsil eder ve bir çalışma elektrotunun güç çevirici olarak kullanıldığı yöntemleri kapsarlar. Elektrokimyasal sensörler mevcut sensör tipleri arasında öncü bir konuma sahiptir. Klinik, endüstriyel, tarımsal ve çevresel analiz alanlarında geniş bir yelpazede önemli uygulama alanları

bulmuştur. Elektrokimyasal sensör çalışmaları genel olarak multidisipliner çalışma alanları olup, geleceğin önemli çalışma alanları arasında yer almaktadır [50].

1960'lı yıllara kadar cam elektrotlar en yaygın kimyasal sensörler olarak bilinmekteydiler. Modern biyosensör konsepti ise 1962 yılında ticari amperometrik glikoz sensörlerinin piyasaya sürülmesi ile ortaya çıkmıştır. İlerleyen bu 50 yıl boyunca pek çok çeşit farklı iletim tekniklerine ve tanıma unsurlarına dayanan gelişmiş tanıma cihazları evrilmiştir. 21. yüzyılın başlangıcı ile bu tür cihazlar rutin olarak çok çeşitli klinik, çevresel, endüstriyel ve güvenlik amaçlı uygulamalarda kullanılmaya başlanmışlardır. Geleceğin sensör teknolojisi ise hastalık biyo işaretçilerinin tayininde, glikoz ve laktatın sürekli izlenmesinde, kimyasal ve biyokimyasal silah ajanlarının erken tanısında kullanılabilecek sistemleri kapsamaktadır. Elektrokimyasal sensörler üzerine yapılan pek çok çalışma bu alanlarda heyecan verici sonuçları şimdiden vermektedir [50].

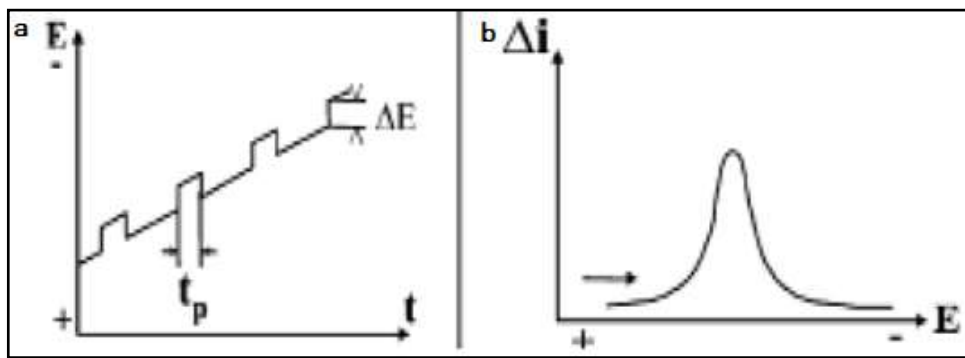
1.1.6.1 Voltametrik Ağır Metal Analizleri

Çalışma elektrotu olarak civanın kullanıldığı voltametrik yöntem polarografi, elde edilen cevap eğrisine ise polarogram denir (Bk. Şekil 1.20b). Yeni bir civa damla oluşturulması ile yüzey devamlı olarak yenilenebilir. Bu sayede yüksek kesinlikte analizler gerçekleştirilebilir. Ayrıca analitin elektrot yüzeyinde modifiye olması önlenmiş olur (türlerin yüzey tarafından adsorpsiyonu veya elektrobirikme gibi). Civa elektrotların (Bk. Şekil 1.20b) en önemli avantajlarından bir tanesi de hidrojen aşırı gerilim reaksiyonunun oldukça yüksek gerilim gerektirmesidir. Bu sayede negatif gerilim bölgesinde rahatlıkla çalışılabilmektedir. Bu durum polarografi yönteminin eser metal analizlerinde yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur [51].



Şekil 1.20 (a) Basit bir damlayan civa elektrot düzeneği, (b) 0,10 M HCl'e ait bir polarogram [51]

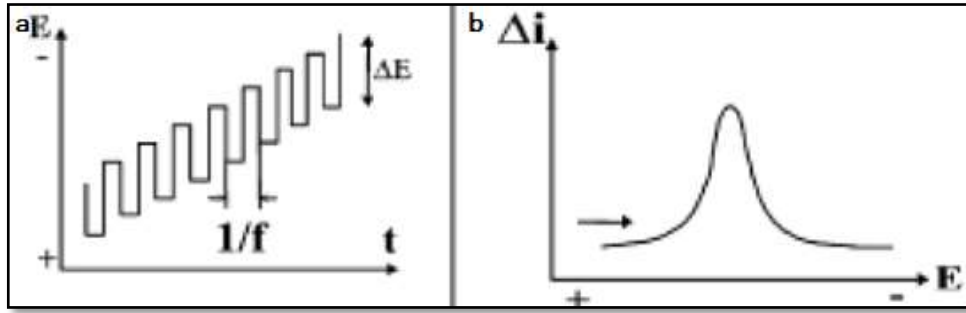
Diferansiyel puls voltametrisi yönteminde ise potansiyel taraması genliği sabitlenmiş seri pulslar ile gerçekleştirilir (Bk. Şekil 1.21a). Pulsların genliği 10 ile 100 mV arasında ayarlanabilir. Meydana gelen akım uygulanan pulsun iki noktasında ölçülür. İlk akım ölçümü pulsun uygulanma anından hemen önce, ikinci akım ölçümü ise pulsun sonunda gerçekleştirilir. Bu ölçümler bozulmayı ve faradaik akımları önlemek için uygulanır [51]. Faradaik olmayan akımları (kapasitif ve indüktif) önlenemediği için diferansiyel puls voltametrisi ile ppm ve ppb seviyesinde oldukça hassas analitik analizler gerçekleştirilebilir [52].



Şekil 1.21 (a) Diferansiyel puls voltametrisi yönteminde gerilimin zamana bağlı olarak değişimi, (b) Örnek bir diferansiyel puls voltamogramı [53]

Kare dalga voltametrisi yönteminde, potansiyel taraması seri halinde uygulanan kare dalga formundaki gerilimlerle gerçekleştirilmektedir (Bk. Şekil 1.22a). Puls voltametrik yöntemlerinde olduğu gibi uygulanan gerilimle birlikte bazı aralıklarda ölçümler

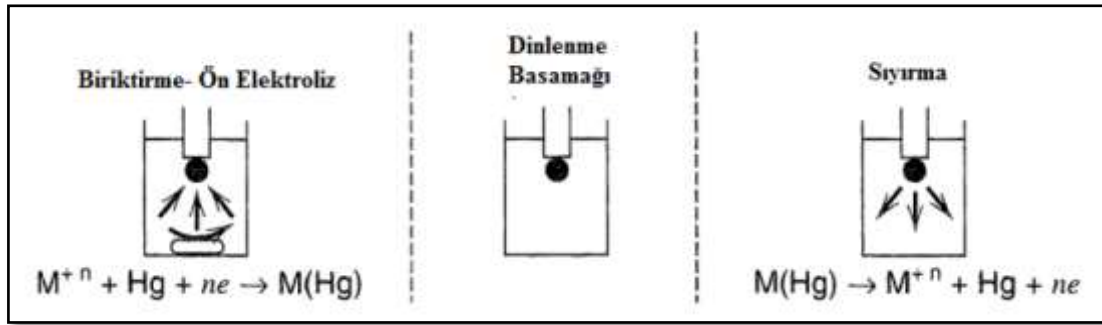
gerçekleştirilir. Fakat puls voltametrik yöntemlerinde olduğu gibi uygulanan kare dalgalarla birlikte difüzyon tabakasında yenilenme meydana gelmez [51]. Kare dalga voltametrisi analitik amaçlı çalışmalarda en etkili voltametrik yöntemlerdendir. Bu yöntem voltametrik veri ile gürültü arasında çok büyük ayırım sağlar. Kare dalga voltametri analizlerinde en önemli parametreler kare dalganın frekansı ve pulsun yüksekliğidir [54].



Şekil 1.22 (a) Kare Dalga Voltametri yönteminde gerilimin zamana bağlı olarak değişimi, (b) Örnek bir Kare Dalga voltamogramı [53]

1.1.6.2 Sıyırma Voltametrisi

Analit sabit gerilim ile elektrot yüzeyinde ön deriştirildikten sonra katodik ya da anodik yönde bir gerilim taraması yapılarak deriştirilen metallerin elektrot yüzeyinden sıyırılması sağlanır. Sıyırılan metaller Kare Dalga Voltametri veya Diferansiyel Puls Voltametri gibi hassas yöntemlerle ölçülür [51]. Voltametrik metal analizlerinde yaygın kullanıma sahip çalışma elektrotları damlayan civa elektrotlardır (Polarografi). Damlayan civa elektrotlar yüksek hassaslık, tekrarlanabilirlik ve doğrusallık sunarlar [55]. Ayrıca damlayan civa elektrotlar metal analizlerinin gerçekleştirildiği katodik bölgede oldukça kararlıdır [56]. Civa film çalışma elektrotlar da metal analizlerinde yüksek kullanım alanına sahiptir. Civa film elektrotlar Kare Dalga Voltametri ve Diferansiyel Puls Voltametri gibi yöntemlerle kullanıldığında oldukça hassas olarak eser element tayininde kullanılmaktadırlar. Anodik ve adsorptif sıyırma voltametrisi çalışmalarında camı karbon elektrotlar da yaygın kullanım alanına sahiptir [57]. Literatürde sıyırma voltametrisi ile gerçekleştirilen toprak numune analizleri incelendiğinde Au, Ag, kalem ucu elektrotlar ve Bi film gibi çeşitli modifiye elektrotların da yaygın kullanıma sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 1.23 Asılı civa elektrotun çalışma elektrotu olarak kullanıldığı bir anodik sıyırma analizinde meydana gelen reaksiyonlar (Elektroliz, Dinlenme Basamağı, Sıyırma) [51]

Ağır metal analizlerinde oldukça yaygın kullanıma sahip yöntemlerden birisi anodik sıyırma voltametrisi yöntemidir. Bu yöntemde potansiyel kontrollü katodik biriktirmeyi anodik bir sıyırma takip eder. Sıyırma işlemi anodik gerilim taraması ile gerçekleştirildiği için anodik sıyırma voltametrisi adını alır. Şekil 1.23'te görüldüğü gibi, çözeltilerdeki metal katyonları indirgenme reaksiyonu sonucunda elektrot yüzeyinde biriktirilirler. Daha sonra anodik yönde Diferansiyel Puls Voltametri veya Kare Dalga Voltametrisi ile yüzeyden sıyrılarak miktarları belirlenir [58]. Toprak numunelerindeki Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) gibi metaller Anodik Sıyırma Voltametrisi ile ayrı ayrı tayin edilebildikleri gibi bir arada da tayin edilebilirler [59].

Katodik sıyırma voltametrisinin kullanıldığı ağır metal tayin yöntemleri de mevcuttur. Katodik sıyırma voltametrisi genellikle çözeltideki anyonik formların miktarlarını tayin etmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemde çözeltideki anyonlar yükseltgenme reaksiyonu sonucu elektrot yüzeyinde ön deriştirilirler. Daha sonra katodik yönde Diferansiyel Puls Voltametri veya Kare Dalga Voltametri ile yüzeyden sıyrılarak miktarları belirlenir [58]. Katyonik türlerin analizleri de oksit filmleri halinde ön deriştirilmeleri ile mümkündür (CuO, MnO₂). Örneğin, Mn(II) iyonlarının analizi katodik sıyırma voltametrisi ile gerçekleştirilebilir. Mn(II) iyonları, Mn(IV)'e yükseltgenerek çalışma elektrotu yüzeyinde oksit filmleri halinde ön deriştirilirler. Daha sonra katodik yönde gerilim taraması ile sıyrılarak miktarları belirlenir [58].

Analizi yapılacak türlerin ön deriştirilme işlemi adsorpsiyon mekanizması ile gerçekleştirilirse analiz adsorptif sıyırma voltametrisi adını alır. Genellikle organik moleküller veya metal şelatları, bazı katı elektrotlar tarafından adsorplanabilmektedir.

Adsorptif sıyırma voltametrisi eser türlerin adsorpsiyon kapasitelerine göre oldukça etkin bir yöntem olabilmektedir [60]. Örneğin, topraktaki Fe(III), Ni(II) ve Co(II) gibi iyonlar çeşitli ligantlar (Dimetil glioksim, 1-(2-piridylazo)-2-naphthol vb.) ile kompleksleştirilir ve uygulanan sabit gerilim ile elektrot yüzeyine adsorpsiyon mekanizması ile değiştirilebilirler. Diferansiyel Puls Voltametri veya Kare Dalga Voltametri ile yüzeyden sıyrılarak miktarları belirlenir [57]. Benzer şekilde toprak numunelerindeki bor (B) miktarları da B(OH)₃'in Alizarin Kırmızısı ile oluşturduğu kompleks ile belirlenir. Oluşan kompleks adsorpsiyon mekanizması ile asılı damla civa elektrot yüzeyinde biriktirilir ve anodik gerilim taraması ile yüzeyden sıyırılır [61].

Grafitin elektrokimyasal önileşim ile yüzey alanlarının arttırılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca kullanılan destek elektrolit ile elektrot yüzeyinde çeşitli fonksiyonel grupların da oluşabileceği öngörülmüştür. Bu nedenle bu tez kapsamında kalem ucu grafit elektrotlar elektrokimyasal önileşimden geçirilmiş ve elektrot yüzeyinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Yüzeydeki değişimin voltametrik ağır metal analiz seçiciliğine etkisi incelenmiştir.

1.1.6.3 Karbon Temelli Elektrotlar ile Voltametrik Ağır Metal Analizleri

Ağır metallerin çevredeki birikimi her geçen gün artmaktadır. Ağır metaller çevrede birikebildikleri gibi yaşayan organizmalar tarafından besin zinciri ile de alınmakta ve vücutlarında birirmektedir. Kurşun (Pb) bilinen en tehlikeli nörotoksinlerden birisidir. Kurşuna maruz kalınması durumunda fetüs ve çocukların gelişim evreleri olumsuz etkilenmektedir. Kurşun maruziyeti yetişkinlerde kan basıncı yükselmesine, karaciğerde bozulmaya ve dolayısı ile beyin fonksiyonlarına kadar zarar verir. Hem endüstriyel hem zirai aktiviteler nedeniyle toprak kritik bir kurşun kaynağıdır [62]. Buna rağmen kurşun enerji depolama gibi alanlarda hala oldukça yaygın kullanıma sahiptir [63, 64]. Böylece zirai alanlara kontamine olabildikleri düşünülmektedir. Kadmium (Cd) da canlı vücutlarında (pankreas, akciğer, karaciğer) biriken oldukça toksik bir ağır metaldir. Vücutta biriken Cd metali hipertansiyon, hepatit, karaciğer hasarı ve tetarojenik etki gibi senrdomlara neden olmaktadır [65]. Bu nedenlerden dolayı Pb ve Cd gibi ağır

metallerin eser miktarlarının analizini yapabilmek modern Analitik Kimya için önemli bir çalışma alanıdır.

Sıyırma voltametrisi düşük maliyet, kısa analiz süresi ve basitlik gibi özellikleri ile spektroskopik yöntemlere alternatiftir. Sıyırma voltametrisi ile karmaşık matrislerde dahi metal analizleri kolaylıkla yapılabilmektedir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ve indüktif eşleşmiş plazma (ICP) yöntemleri yerinde analizler için uygun değildir. Ayrıca bu cihazlar ile analizler uzun sürer ve analizler için yetkin personele ihtiyaç duyulmaktadır [57]. Voltametrik yöntemler ile çeşitli metaller için analiz yöntemleri geliştirilmiştir.

Karbon temelli elektrotların yalın halde seçiciliği düşüktür. Fakat kolaylıkla modifiye edilebilmeleri de avantajlarındandır. Bu elektrotlar yüzeylerine yapılan kaplamalar ile ağır metal analizlerine hassas hale getirilebilmektedirler. Toprak matrisindeki Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} metalleri civa (Hg) kaplı camı karbon çalışma elektrotu ve asılı damla civa elektrot ile tayin edilmiştir [57, 66, 67], fakat Hg temelli elektrotlar hem organik hem de metalik formda oldukça toksiktir. Hg temelli elektrotların bu toksisitesi yeşil kimyaya yönelik yeni nesil elektrotların üretilmesi çalışmalarına yol açmıştır. Bu kapsamda Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} metallerinin bizmut kaplı kalem ucu çalışma elektrotu [66] ile anodik sıyırma voltametrisi, yüzey baskılanmış karbon nanotüp [68, 69] ve bizmut/poli(p-aminobenzen sülfonik asit) elektrotları ile analizleri yapılmıştır [70]. Musluk ve atık su numunelerinin Cd^{2+} and Pb^{2+} metal iyonları analizleri bizmut kaplı nanopartikül gözenekli karbon nanokompozit elektrotlar ile yapılmıştır [71]. Cd^{2+} and Pb^{2+} iyonları aynı anda nitrojen doplanmış mikrogözenekli karbon/nafyon/bizmut film elektrot ile analizleri yapılmıştır [72]. Bu elektrotların en büyük dezavantajlarından bir tanesi tek kullanımlık olmamalarıdır. Aynı elektrotun peş peşe analizlerde kullanılması durumunda çalışma elektrotunun yüzey yenilenmesi oldukça önemlidir. Pek çok çalışmada yükseltgenen veya indirgenen türler elektrot yüzeyinde birikmekte, yüzeyde kalan türler elektrotun özelliklerini değiştirmektedir. Bu elektrotlar çeşitli temizleme işlemleri uygulanmasına rağmen temizlenmesinde problem yaşanmaktadır. Bunun yanı sıra pek çok elektrot modifikasyon yöntemi oldukça ağır laboratuvar çalışmaları

gerektirebilmektedir. Tek kullanımlık karbon tipi çalışma elektrotları temizlenme probleminin ortadan kaldıracıdır.

Elektrokimyasal önişlemden geçirilmiş karbon tipi elektrotların pek çok molekül ve biyotoksin analizinde yüksek hassasiyet ve seçicilik gösterdiği görülmüştür [73, 74, 75, 76]. Eser miktarda mangan (Mn) elektrokimyasal önişlemden geçirilmiş camı karbon çalışma elektrotu ile katodik sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir [77]. Düşük miktarda kurşun (Pb) elektrokimyasal işlemden geçirilmiş vitroz karbon yüzeyinde biriktirilmiştir [78]. Bunların yanı sıra elektrokimyasal önişlemden geçirilmiş karbon temelli elektrotların Pb ve Cd analizlerine yönelik kullanılmasına ilişkin çalışmalara rastlanmamıştır.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının karbon tipi elektrotların yüzeyinde benzer elektrokimyasal davranışlara sahip olduğu görülmektedir [70, 71, 72, 73, 74, 75]. Fakat karbon temelli malzemelerin pek çok türe karşı adsorplama kapasiteleri oldukça yüksektir. Bu nedenle gerçek numunelerin elektrokimyasal analizlerinde, karbon temelli elektrotların kullanımı sırasında girişim meydana gelebilmekte ve elektrotun hassasiyeti olumsuz etkilenmektedir. Karbon temelli elektrotlar hem kolay modifikasyon hem de kolay önişlemden geçirilebilme özellikleri ile yaygın kullanıma sahiptirler. Karbon temelli elektrotlar arasında ucuz olmaları nedeniyle kalem ucu elektrotlar da tercih edilebilir. Bu elektrotlar kolay kullanıma sahiptir, zaman kaybına neden olmazlar ve yeşil kimya gerekliliklerini karşılamaktadır. Toprak ve su matrislerinin pek çok elektroaktif tür içerebildiği bilinmektedir. Eser miktarlardaki Pb^{2+} ve Cd^{2+} türlerinin eş zamanlı ve farklı türlerin varlığında analizlerinin yapılabilmesi oldukça önemlidir. Bu gibi nedenlerle doktora tezi kapsamında kalem ucu grafit çalışma elektrotu elektrokimyasal önişlemden geçirilmiş, yapılan önişlemin Pb^{2+} ve Cd^{2+} türlerinin voltametrik sinyaline etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Yapılan elektrokimyasal önişlem ile kalem ucu grafit elektrotların nanogözenekli ve ağır metallerle karşı fonksiyonel hale getirilmesi hedeflenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Doktora tezinin temel amacı çeşitli karbon temelli karbon malzemeleri nanogözenekli hale getirmektir. Yapılan işlemin, karbon temelli malzemenin kullanıldığı uygulama alanındaki performans karakteristiklerinin nasıl değiştiğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Benzer şekilde yapılan değişikliklerin karakterizasyonunun da yapılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda; yüzeyinde uyumlaştırıcı bulunmayan karbon fiberler, endüstriyel ölçekte üretime uygun bir elektrokimyasal yöntem ile nanogözenekli hale getirilmiştir. Bu kapsamda yürütülen doktora tez çalışmaları literatürde ilk olma niteliği de taşımaktadır. Benzer şekilde nanogözenekli yükseltgenmiş ve yükseltgenip indirgenmiş fiberleri hazırlamak için endüstriyel ölçekte üretime uygun deney düzeneği de literatürde ilk kez kurulmuştur. Ayrıca, grafen ve grafen oksit kaplama sonrasında, kaplamaların enerji depolama kullanım alanına olan etkisini değerlendirmek amacıyla süperkapasitör hücreleri literatürde ilk kez bu çalışma kapsamında hazırlanmış ve performans karakteristikleri karşılaştırılmıştır. Yapılan elektrokimyasal önışlemin, karbon fiberlerin temel yapısına zarar verip vermediği, kompozit sektöründe yaygın kullanım bulmalarını sağlayan çekme dayanımlarının da tez kapsamında incelenmesi amaçlanmış ve sağlanmıştır.

Doktora tezi kapsamında nanogözenekli karbon temelli sensörlerin hazırlanması da amaçlanmıştır. Bilindiği üzere karbon fiberler demet halinde satılmaktadır. Demet halinde bir fiberden elektrokimyasal sinyal almanın gürültülü ölçümlere sebep olacağı bilinen bir gerçektir. Tek bir fiberin ortalama kalınlığının 7 µm olduğu bilinmektedir. Tek bir fiber kullanılarak tek kullanımlık elektrokimyasal sensör hazırlanmasının hem çok zahmetli hem de çok maliyetli olacağı düşünülmektedir. Bu nedenlerle karbon fiberler yerine kalem ucu grafit elektrotlar kullanılmıştır. Elektrokimyasal yöntem ile grafit elektrotlar nanogözenekli hale getirilmiş, elektrotların ağır metal hassasiyetleri incelenmiştir. Hem sensör geliştirilmesinde kullanılan parametreler hem de analitik yöntem parametreleri sırasıyla optimize edilmiştir. Elde edilen elektrokimyasal sensör ve yöntem sertifikalı referans numunelerin analizlerinde başarı ile kullanılmıştır.

1.3 Hipotez

Yapılan literatür araştırmaları doğrultusunda grafit türevi malzemeler kullanılarak grafen hazırlanmasına ait pek çok yöntem bulunduğu görölmüştür. Bu yöntemler genel olarak çubuk veya köpük formundaki grafit türevinden toz halinde grafen elde edebilmek amacıyla faydalanılmaktadır. Çubuk, köpük vb. form grafit yüzeyinden çözelti ortamına grafen geçtiği gibi grafit temelli malzeme yüzeyinde de grafen oluşumu meydana gelmektedir. Bu nedenlerle, yürütölen doktora tezi kapsamında karbon fiberlerin ve grafit elektrotların yüzeyinde nanogözenekli indirgenmiş ve yükseltgenmiş yapılar oluşturmak amacıyla elektrokimyasal yöntemlerden yararlanabileceği hipotezi kurulmuştur.

MATERYAL VE METOD

Yürütülen tez kapsamında çeşitli karbon temelli malzemelerin kullanılabilecek çeşitli uygulamalara uygun olacak şekilde nanogözenekli hale getirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda öncelikle karbon esaslı bir malzeme olan karbon fiberler ile çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, karbon fiberlerin yüzeyindeki nanogözeneklilik, grafen ve grafen oksit oluşturulması ile sağlanmıştır. Karbon fiber için yapılan bu işlemlerde sabit gerilim elektroliz yönteminden faydalanılmıştır. Modifikasyon işleminde kullanılan destek elektrolit türü ve derişimi optimize edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda Fourier transform kırmızı ötesi spektroskopisi cihazı ile modifiye edilmiş fiberlerin yüzey fonksiyonelliği incelenmiştir. Optimizasyon sonrasında sürekli bir karbon fiber modifikasyon sistemi kurulmuş ve karbon fiberlerin yüzeyinde grafen oksit ve grafen kaplanması sağlanmıştır. Hazırlanan grafen oksit ve grafen karakterizasyonu için Fourier transform kızıl ötesi spektroskopisi, Raman spektroskopisi yöntemlerinden yararlanılmıştır. Fiberlerin grafen ve grafen oksit kaplama sonrasında termal özelliklerini belirlemek amacı ile termal gravimetrik analiz yapılmıştır. Fiberlerin yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimi incelemek amacı ile taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Elektrokimyasal grafen ve grafen oksit kaplama işlemleri sonrasında, karbon fiberlerin elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla; grafen kaplı, grafen oksit kaplı ve yalın haldeki fiberlerden yararlanılarak süperkapasitör hücreleri hazırlanmış ve hazırlanan süperkapasitörlerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi, dönüşümlü voltametri ölçümleri yapılmıştır. Böylece kaplama yapılan

ve yalın haldeki fiberlerin performans karşılaştırılması yapılmış ve temel elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Sonrasında hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin dönüşümlü şarj ve deşarj testleri yapılmıştır. Farklı karbon fiber türlerine ait süperkapasitör hücrelerin deşarj kapasiteleri ve spesifik kapasitansları belirlenmiştir.

Elektrokimyasal grafen ve grafen oksit kaplama işlemleri sonrasında, fiber yüzeyinde meydana gelen nanogözenekliliğin, fiberin mekanik özelliklerinde meydana getirdiği değişimleri incelemek amacı ile çeşitli çekme testleri yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda yüzeyinde grafen oluşturulan, grafen oksit oluşturulan ve hiçbir işlem görmemiş fiberin çekme dayanımları incelenmiştir. Ardından daldırma yöntemi ile grafen kaplı, grafen oksit kaplı ve yalın fiberlerin epoksi kompozitleri hazırlanmış, hazırlanan kompozitlerin çekme testleri de yapılmıştır. Karbon fiberlerin yüzeyinde yapılan işlemleri incelemek için, işlemler sonrasında yüzeydeki değişimleri karakterize etmek için ve işlemler sonrasında karbon fiberin özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemek için kullanılan çeşitli yöntemler aşağıda görülmektedir.

- Fourier Transform Kızıl Ötesi Spektroskopisi
- Sabit Gerilim Elektroliz
- Raman Spektroskopisi
- Termal Gravimetrik Analiz
- Taramalı Elektron Mikroskobu
- Dönüşümlü Voltametri
- Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
- Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri
- Çekme Testi

Karbon fiberlerin grafen ve grafen oksit modifikasyon çalışmalarının ardından, çeşitli sensör uygulamaları bilinen kalem ucu grafit elektrotlar ağır metal analizine yönelik olarak nanogözenekli hale getirilmiştir. Tez çalışmalarının bu basamağında kalem ucu grafit elektrotlar ile çalışılmıştır. Kalem ucu grafit elektrotlar elektrokimyasal önışlemden geçirilmiştir. Elektrokimyasal önışlemden geçirilme işlemi için sabit akım

elektroliz, sabit gerilim elektroliz ve dönüşümlü voltametri yöntemlerinden yararlanılmıştır. Hangi yöntemin daha başarılı olduğunu incelemek için modifiye edilen kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi yöntemi ile hedef ağır metallerin analizleri yapılmıştır. Farklı yöntemler ile hazırlanan nanogözenekli grafit elektrotlara ait elde edilen pik akımları karşılaştırılmıştır. Uygun modifikasyon yöntemi belirlendikten sonra elektrot hazırlanması için kullanılan tüm basamaklar sırası ile optimize edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda uygun destek elektrolit tipi belirlenmesi, uygun dönüşümlü voltametri çalışma aralıkları, uygun döngü sayısı, uygun tarama hızı parametreleri sırası ile optimize edilmiştir. Tüm bu basamaklar sonrasında hazırlanan elektrotlar kullanılarak 30 µg/L Pb²⁺ ve 30 µg/L Cd²⁺ içeren pH 4,5 asetat tampon çözeltisinin kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ölçümleri yapılmıştır. Mn²⁺ için elektrokimyasal sensör ve elektroanalitik yöntem geliştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda 100 Mn²⁺ µg/L içeren pH 4,5 asetat tampon çözeltisinde optimizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Cu²⁺ için elektrokimyasal sensör ve elektroanalitik yöntem geliştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda 100 Cu²⁺ µg/L içeren 0,01 mol/L HNO₃ çözeltisinde optimizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Her elektrot hazırlama basamağı bu ölçümler sonucunda elde edilen veriler yardımı ile optimize edilmiştir.

Elektrotun nanogözenekli ve fonksiyonel hale getirilmesine yönelik tüm basamaklar optimize edildikten sonra hazırlanan elektrotların karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda yüzeydeki değişimin grafit elektrotun elektriksel özelliklerinde nasıl bir değişim meydana getirdiğini görmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. Yapılan elektrokimyasal önışlem sonrasında yüzeyde sadece nanogözenekler oluşmadığı, yüzeyin kimyasal olarak fonksiyonelleştiği de düşünülmüştür. Bu nedenlerle optimize edilmiş parametreler yardımı ile hazırlanan kalem ucu grafit elektrotların Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ölçümleri yapılmıştır. Elektrokimyasal önışlem sonrasında grafit yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimi incelemek amacı ile taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Ardından Mn²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının ayrı ayrı tayinini gerçekleştirmek amacıyla grafen ve grafen oksit kaplı grafit elektrotlar

kimyasal, elektrokimyasal ve mikrodalga yöntemleri ile hazırlanmıştır. Farklı yöntemler ile hazırlanan grafen ve grafen oksit kaplı elektrotların Mn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına olan seçicilikleri ayrı ayrı incelenmiştir. En yüksek performansın elde edildiği elektrot kullanılarak (elektrokimyasal yöntemle grafen oksit kaplanan grafit elektrot) metal iyonları tayinleri gerçekleştirilmiştir. Öncesinde grafen oksit hazırlama ve hazırlanan elektrotun kullanıldığı elektroanalitik yöntem parametrelerinin tümü sırasıyla optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntemlerin ve sensörlerin validasyonları gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon işlemlerinin tamamlanması sonrasında optimize edilen elektrot kullanılarak yapılacak Pb^{2+} ve Cd^{2+} analizleri için elektroanalitik yöntem parametreleri sırası ile optimize edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda öncelikle uygun elektroanalitik yöntem belirlenmiştir. Sonrasında analizlerde kullanılacak Bi miktarı, uygun önderiştirme gerilimi, uygun önderiştirme süresi, uygun karıştırma hızı belirlenmiştir. Mn^{2+} iyonlarının grafen oksit kaplı grafit elektrotlar kullanılarak katodik sıyırma voltametrisi yöntemi ile tayini için önderiştirme gerilimi, önderiştirme süresi, karıştırma hızı verileri optimize edilmiştir. Cu^{2+} iyonlarının grafen oksit kaplı grafit elektrotlar kullanılarak anodik sıyırma voltametrisi yöntemi ile tayini için önderiştirme gerilimi, Hg miktarı, önderiştirme süresi, karıştırma hızı parametreleri optimize edilmiştir. Optimizasyonların sonunda su matriks ortamında analizi yapılan türlere olabilecek girişim etkileri incelenmiştir. Tayin limiti ve gözlenebilme limiti belirlenmiş ve hazırlanan optimize kalem ucu grafit elektrotların stabilitesi incelenmiştir. Nanogözenekli ve fonksiyonel elektrokimyasal sensör hazırlama ve hazırlanan sensöre uygun elektrokimyasal yöntem geliştirilmesi çalışmalarında kullanılan yöntemler aşağıda görülmektedir.

- Sabit Gerilim Elektrobiriktirme (Grafit elektrotları grafen oksit ile kaplamak amacıyla kullanılmıştır)
- Dönüşümlü Voltametri (Nanogözenekli kalem ucu grafit elektrot hazırlamak amacıyla ve grafit elektrotları grafen ile kaplamak amacıyla kullanılmıştır)
- Diferansiyel Puls Voltametrisi

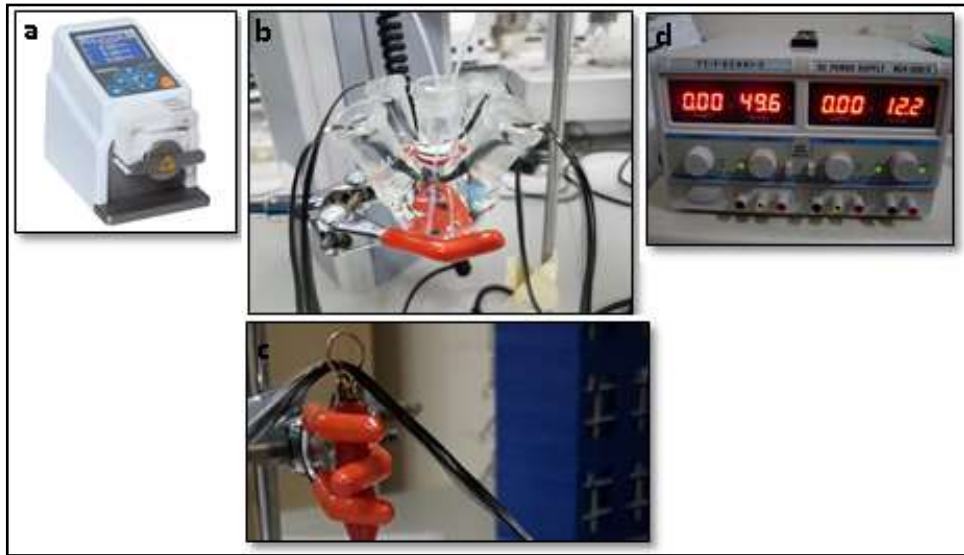
- Anodik Sıyırma Voltametrisi (Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının in-situ Bi kaplı nanogözenekli elektrotlar ile eşzamanlı tayini, Cu^{2+} iyonlarının in-situ Hg kaplı grafen oksit elektrotlarla tayini)
- Katodik Sıyırma Voltametrisi (Mn^{2+} iyonlarının yalın grafen oksit kaplı grafit elektrotlar ile tayini)
- Kare Dalga Voltametrisi
- Fourier Transform Kızıl Ötesi Spektroskopisi (elektrokimyasal önişlem sonrasında grafit yüzeyinde meydana gelen fonksiyonelliği incelemek amacıyla ve grafit elektrotların grafen/grafen oksit ile kaplandıktan sonra nasıl bir fonksiyonelleşme meydana geldiğini belirlemek amacıyla kullanılmıştır)
- Taramalı Elektron Mikroskopu (nanogözenekli kalem ucu grafit elektrot ve grafen/grafen oksit kaplanan grafit elektrotların morfolojilerini incelemek amacıyla kullanılmıştır)
- Raman Spektroskopisi (Grafen ve Grafen oksit kaplı elektrotların karakterizasyonlarını gerçekleştirmek amacıyla kullanılmıştır)

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Karbon fiberlerin modifikasyon çalışmalarında destek elektrolit olarak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_3PO_4 , HNO_3 , NaOH ve NH_4Cl kullanılmıştır. Karbon fiberler AS4 12K model (12000 filament içermekte) ve Hexcel markadır. Kullanılan fiberlerin çapları 7,1 μm 'dir. Elektrokimyasal üretim çalışmalarında inert gaz kullanılmamıştır. Karbon fiberler için sürekli modifikasyon sisteminin kurulması öncesinde bazı optimizasyonlar yapılmıştır. Bu optimizasyonlarda, 4,0 cm uzunluğunda fiberler kullanılmış, çözelti içerisine 2 cm'lik fiberler filament halinde daldırılmıştır. Uygun destek elektrolit çeşidi ve destek elektrolit derişimi optimize edildikten sonra sürekli modifikasyon sistemi kurulmuştur. Tüm elektrokimyasal çalışmalar oda sıcaklığında yapılmıştır.

Sürekli modifikasyon sistemi kullanılarak hem grafen oksit hem de grafen kaplı fiberler üretilmiştir. Üretim mekanizmalarına ait ayrıntılı bilgiler ilerleyen bölümlerde açıklanacaktır. Hem yükseltgenme hem de indirgenme sürekli bir sistem içerisinde yapılmıştır. Sürekli üretimlerde TT-T-ECHNI-C marka MCH-305D-11 model DC güç kaynağı kullanılmıştır. Çalışmaların başlangıcında 10 m uzunluğunda grafen oksit kaplı karbon fiber 15 V gerilim uygulanarak üretilmiştir. Bu üretimde, filament karbon fiberler anot malzemesi olarak kullanılmış ve yüzeyinde yükseltgenme işlemleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada oksit kaplı fiberler kullanılarak hem ikinci bir fiber demetinin yükseltgenmesi sağlanmış hem de başlangıçta yükseltgenmiş olan fiberin indirgenmesi meydana gelmiştir. İlk basamakta yükseltgenen karbon fiber ikinci basamakta katot olarak kullanılmış ve yüzeyindeki oksit tabakaların indirgenmesi sağlanmıştır. Bu sırada anot bağlantısı yapılmış olan fiberde ise grafen oksit eş zamanlı

olarak oluşmuştur. Böylece bundan sonraki aşamalarda ilk basamakta yapıldığı gibi ayrı bir grafen oksit hazırlanmasına gerek kalmamış, yapılacak grafen üretiminde, bir önceki üretimden kalan grafen oksit kullanılmıştır. Üretimlerde 0,1 mol/L H_3PO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Sürekli üretim hücresinde bulunan elektroliti tazelemek amacı ile elektrokimyasal üretim hücresinde hem giriş hem de tahliye amacıyla, 0,1 mL/dak akış hızında çalışan bir peristaltik pompa bağlanmıştır. Filament fiberlerin sürekli modifikasyon hücresi ile olan elektriksel bağlantıları bakır bir halka ile sağlanmıştır. Bakır halka kullanılan güç kaynağının pozitif veya negatif bağlantıları olarak kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan peristaltik pompa, bakır halka sistemi ve güç kaynağına ait görseller Şekil 3.1’de görülmektedir.

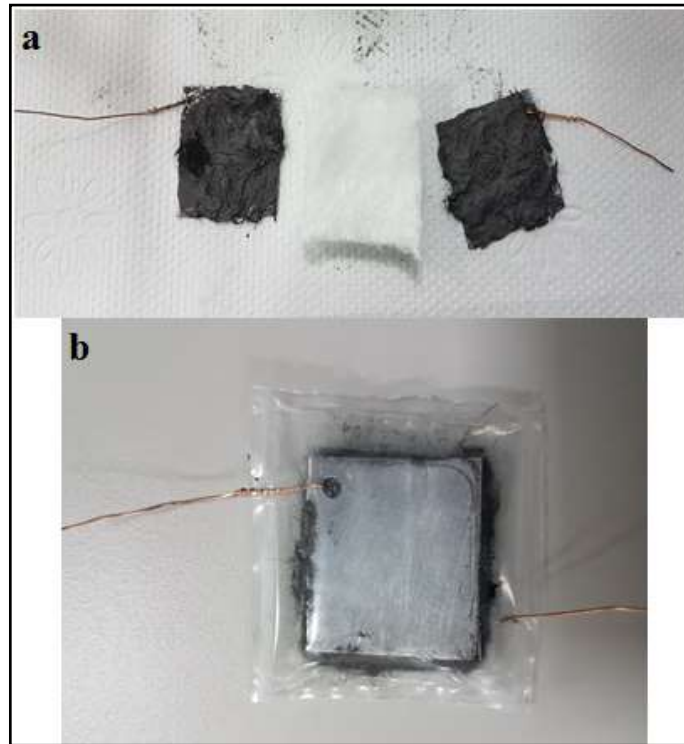


Şekil 3.1 (a) Peristaltik pompa, (b) Elektrokimyasal reaksiyon hücresi, (c) Bakır bağlantı parçası, (d) Güç kaynağı

Karbon fiberlerin yüzey işlemleri sonrasında karakterizasyon işlemleri için ATR modüle sahip Nicolet iS10 (Thermo Scientific) FT-IR spektrofotometresi, DXR2 Raman spektrometresi kullanılmıştır. Elektrokimyasal işlemde geçirilmiş ve geçirilmemiş karbon fiberlerin termal özelliklerini incelemek için azot atmosferinde 20 °C tarama hızında termal gravimetrik analiz yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda TA TGA 550 cihazı kullanılmıştır. Karbon fiberlerin morfolojik özellikleri Phenom G3 Pro taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

3.1 Süperkapasitör Test Hücrelerinin Hazırlanması ve Test Edilmesi Çalışmaları

Seperatörler 1,0 mol/L H_2SO_4 çözeltisi içerisinde daldırılmış ve süperkapasitörlerin elektrolitleri olarak kullanılmışlardır. Grafen/ grafen oksit kaplanmış karbon fiberler 0,5 cm'lik parçalara bölünmüş ve polimerik bir ajan kullanmaksızın grafit ile birlikte akım toplayıcı üzerine sıvanmıştır. Akım toplayıcı olarak alüminyum plakalar kullanılmıştır. Elektriksel bağlantı için alüminyum plakalar uç bölümlerinden delinmiş ve bakır tel ile bağlanmıştır. 0,125 g grafit aseton içerisinde dispers edilmiş, 0,05 g kıyılmış grafen kaplı karbon fiber, dispersiyona eklenmiştir. Dispersiyon fırça yardımı ile iki alüminyum plakanın birer yüzeyine sıvanmıştır. Ortamdaki aseton tamamen uzaklaşana kadar 3 saat 80 °C sıcaklıkta etüv içerisinde şartlandırılmıştır. İki alüminyum akım toplayıcının, karbon temelli malzeme kaplı tarafları birbirine bakacak şekilde (bakır bağlantı uçları ters bakacak şekilde), aralarına membran koyularak, sandviç gibi kapatılmış ve polipropilen kap içerisinde yerleştirilmiştir. Polipropilen kabın açık bölümleri PP yapıştırıcı yardımı ile kapatılmıştır. İki plakanın kapatılmadan önce ve kapatıldıktan sonraki hali Şekil 3.2'de görülmektedir.

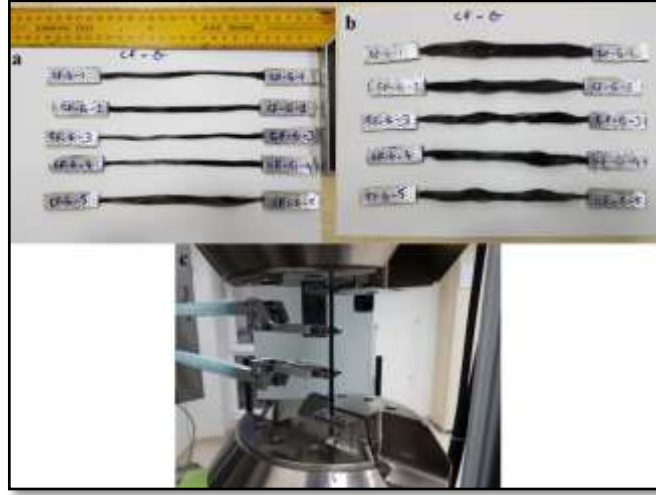


Şekil 3.2 (a) Süperkapasitör test hücresi ve (b) Elektrotların kapatıldıktan sonraki hali

Hazırlanan süperkapasitör test hücrelerinin dönüşümlü voltametri ölçümleri 0 ile 1 V aralığında 100 mv/s tarama hızı ile yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri 10^5 ile 10^{-1} Hz aralığında 10 mV genliğinde yapılmıştır. Hem dönüşümlü voltametri hem de elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları 2 elektrot bağlantısı ile Gamry Reference 600 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı kullanılarak yapılmıştır. Benzer şekilde galvanostatik şarj deşarj testleri 5 mA şarj ve deşarj akım değeri ile 0,0 ile 0,6 V aralığında aynı potansiyostat gavanostat ile gerçekleştirilmiştir.

3.2 Mekanik Test Numunelerinin Hazırlanması ve Test Çalışmaları

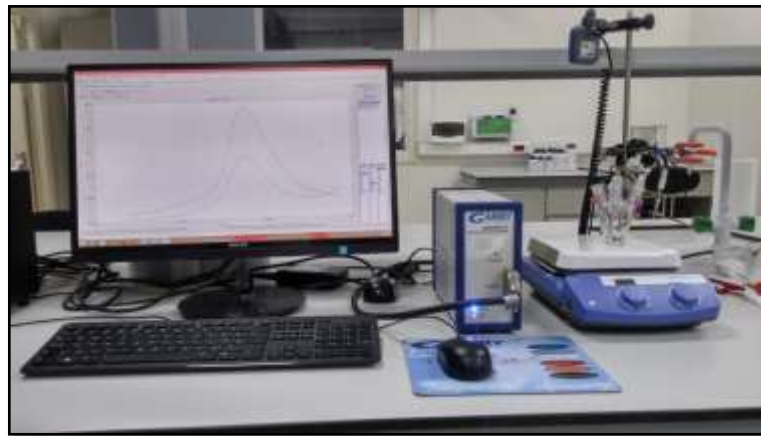
Karbon fiber yüzeyinde yapılan değişikliklerin, karbon fiberin mekanik özelliklerini nasıl etkilediğini belirlemek amacıyla mekanik testler yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, ASTM D4018-17 standardına göre testler gerçekleştirilmiştir. Karbon fiberlerin filament halinde testleri yapılmıştır [38]. Yapılan çekme testlerinden faydalanılarak çekme mukavemeti ve modül değerleri belirlenmiş, yalın halde ve işlem görmüş karbon fiberlere ait sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çekme testleri Zwick Z250Allround Universal Test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Testler en az 4 tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır. Filament halindeki örneklerin uç kısımlarına 5,0 cm uzunluğundaki alüminyum şeritler tutturulmuştur. Alüminyum şerit uç destekleri, Araldite 2021 marka yapıştırıcı ile birbirlerine yapıştırılmış ve 80 °C'de 2 saat boyunca kürlendirilmiştir. Alüminyum şerit uç destekleri arasındaki mesafe (gage mesafesi) standarda göre 150 cm olarak belirlenmiş, çekme testleri 10 mm/dak hızında yapılmıştır. Testlerin öncesinde numuneler, 23 °C± 2 sıcaklık ve % 50± 5 nem koşulları altında, 2 saat süreyle EN 2743 standardına göre şartlandırılmıştır. Test öncesi ve sonrasında numunelere ait fotoğraflar Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3 Karbon fiberlerin (a) Mekanik test öncesi, (b) Mekanik test sonrası ve (c) Test sırasında fotoğrafları

3.3 Elektrokimyasal Sensör Hazırlama ve Test Çalışmaları

Yapılan elektrokimyasal çalışmaların büyük kısmında Gamry marka Reference 600 model potansiyostat/galvanostat kullanılmıştır (Bk. Şekil 3.4). Elektrokimyasal sensör hazırlama çalışmalarında 0,5 mm çapta, tek kullanımlık kalem ucu grafit çalışma elektrotları kullanılmış, analitik ölçümlerde çözelti içerisine 0,5 cm'lik bölüm daldırılmıştır (Faber Castell 2B). 2B kalem ucu elektrot kullanılmasının nedeni yüksek oranda grafit içeriğine sahip olmasıdır. Ayrıca yapılan ön deneme çalışmalarında bu kalem uçlarının çalışılacak gerilim aralıklarında (-1,0/-0,4 V) ek bir sinyal vermediği görülmüştür. Karşıt elektrot olarak Pt burğu (CHI), referans elektrot olarak ise Ag/AgCl (Gamry) elektrot kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Gamry Reference 600 potansiyostat galvanostat

Kalem ucu grafit elektrotlar 4,0 cm'lik bölümleri kesilerek hazırlanmıştır. Bu 4,0 cm'lik kısmın 10 mm'lik kısmı modifikasyon için kullanılmış, 0,5 mm'lik kısmı ise elektroanalitik ölçümlerde kullanılmıştır. Kalem ucu grafit elektrotun elektrik bağlantıları, elektrotta bir bakır tutacak hazırlanması ile sağlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda bakır bir tel, Rotring marka bakır kalem içine lehimlenmiştir. Yabancı sinyalleri önlemek amacı ile teflon bant ile sarılan bakır tel cam tüp içerisinden geçirilmiştir. Cam tüpün dış kısmına, elektrokimyasal hücreye uygun konumda yerleştirebilmek için uygun bağlantı ekipmanı yerleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan kalem ucu grafit tutacağı Şekil 3.5'te görülmektedir. Korelasyon çalışmalarında TM-25.4 sertifikalı referans su numunesinin analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.5 Elektrokimyasal sensör hazırlanması deneylerinde kullanılan kalem ucu grafit elektrot ve elektrot tutacağı

Hazırlanan kalem ucu grafit elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri üç elektrotlu sistem üzerinden 10^5 ile 10^{-1} Hz aralığında 10 mV genliğinde yapılmıştır. Gamry Echem Analyst yazılımından alınan ham kare dalga anodik sıyırma voltamogramları Origin Pro 9 yazılımı kullanılarak zemin düzeltmesi işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan nanogözenekli kalem ucu grafit elektrotlar Nicolet iS 10 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) ATR ünitesine sahip bir Fourier transform kızılötesi spektroskopisi cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Kalem ucu grafit elektrotların mikro yapılarına ait karakterizasyon Phenom World (Endhoven, Netherlands) G3 Pro ve Quanta FEG 250 (FEI, Hillsboro, OR, USA) cihazları ile yapılmıştır. Analizler öncesinde karbon temelli malzemelerin yüzeyine Au kaplama işlemi yapılmıştır.

Kalem ucu grafit elektrotların nanogözenekli hale getirilmesi için dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. Öncelikle kalem ucu grafit elektrot 1,0 mol/L HNO_3 çözeltisi, sonrasında deiyonize su ile yıkanmıştır. Sonrasında yumuşak yüzeyli bir peçete yardımı

ile kurulanmıştır. Çalışma elektrotu 0,1 mol/L H_3PO_4 özeltisi içerisine daldırılmış ve Ag/AgCl referans elektrotu karşı -0,3 ile 2,0 V aralığında, 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri alınmıştır. Sonrasında hücre içerisinden çıkartılan elektrot deiyonize su ile yıkanmış ve sensör uygulamalarında kullanım öncesinde desikatöre yerleştirilmiştir.

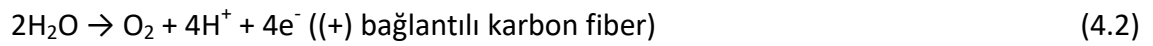
Optimize edilmiş parametrelerden yararlanılarak gerçek numunelerin analizini yapmak için 1 ile 5 mL arasında numune hücre içerisine yerleştirilmiş ve üzerine 1,0 mL pH 4,5 asetat tampon çözelti eklendikten sonra deiyonize su ile 10 mL'ye seyreltilmiştir. Hücre içerisinde elektrotlar yerleştirildikten sonra, Ag/AgCl elektrotu karşı 120 saniye boyunca 300 rpm karıştırma hızında karıştırılarak -0,9 V gerilim uygulanmıştır. Çözelti 4 saniye dinlendirildikten sonra -0,9 V ile -0,4 V aralığında kare dalga gerilim taraması yapılmıştır. Sonrasında, uygun miktarlarda en az 2 standart ekleme yapılarak önderiştirme ve kare dalga voltametrisi ölçümü tekrarlanmıştır. Standart ekleme kalibrasyon yönteminden yararlanılarak numune içerisindeki analit miktarları hesaplanmıştır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

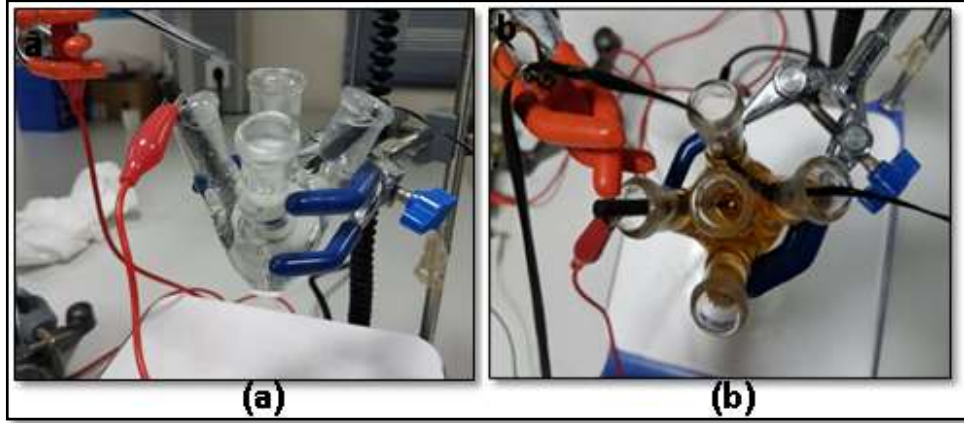
4.1 Karbon Fiberlerin Modikasyonu

Yapılan literatür araştırmaları doğrultusunda grafit türevi malzemeler kullanılarak grafen hazırlanmasına ait pek çok yöntem bulunduğu görülmüştür. Bu yöntemler genel olarak çubuk veya köpük formundaki grafit türevinden toz halinde grafen elde edebilmek amacıyla faydalanılmaktadır. Fakat bilindiği üzere çubuk, köpük vb. form grafit yüzeyinden çözelti ortamına grafen geçtiği gibi grafit temelli malzeme yüzeyinde de grafen oluşumu meydana gelmektedir. Bu nedenlerle, yürütülen doktora tezi kapsamında karbon fiberlerin yüzeyinde nanogözenekli indirgenmiş ve yükseltgenmiş yapılar oluşturmak amacıyla elektrokimyasal yöntemlerden yararlanılmasına karar verilmiştir. Karbon fiberleri modifiye edebilmek amacıyla yüzeyinde hiç uyumlaştırıcı bulunmayan karbon fiber kullanılmıştır. Karbon fiberler elektrokimyasal işlemde geçirilmiş, elektrokimyasal işlem sonrasında elektriksel özelliklerinde değişim meydana geldiği görülmüştür. İlerleyen aşamada karbon fiberlerin sürekli modifikasyonuna uygun bir deney düzeneği kurulmasına karar verilmiştir. Bu amaç doğrultusunda öncelikle bazı optimizasyonların yapılması gerekmiştir. Literatürden bilindiği üzere grafit türevi malzemeler kullanılarak yapılan nanomalzeme hazırlanma çalışmalarında $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tuzunu içeren sulu çözeltiler ile oldukça başarılı sonuçlar elde edildiği görülmüştür [15, 16]. Bu nedenle elektrokimyasal işlemin karbon fiber yüzeyinde değişimi destekleyip desteklemeyeceğini görmek amacıyla 1,0 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sulu çözeltisi kullanılmıştır. 4,0 cm boyutunda filament halinde kesilmiş karbon fiberlerin 2,0 cm'lik bölümleri hazırlanan çözelti içerisine daldırılmıştır. Literatürde grafit kullanılarak

yapılan üretim çalışmalarında maksimum yaklaşık 10 V'un grafen hazırlamak için yeterli olduğu görülmüştür. Fakat karbon fiberlerin grafit gibi kristalimsi yapıya sahip olmadığı bilinen bir gerçektir. Bu amorfumsu yapının karbon fiberlerden grafen hazırlanmasını daha zor bir hale getirdiği düşünülmektedir. Bunların yanı sıra ön deneme çalışmaları sırasında 10 V gerilim uygulanmış ve işlemin çok yavaş gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle 15 V kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Her iki elektrot üzerinde şiddetli gaz çıkışının meydana geldiği görülmüştür. (+) bağlantı olan karbon fiber yüzeyinde O₂ gaz çıkışı meydana gelirken (-) kutup bağlantılı karbon fiberlerin yüzeyinden H₂ gaz çıkış reaksiyonunun meydana geldiği bilinmektedir [15, 16].

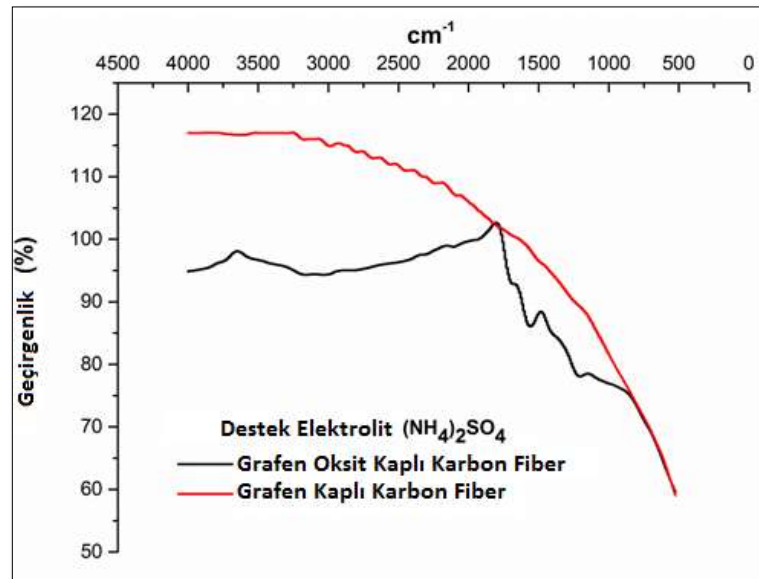


Meydana gelen reaksiyonlar sonucunda her iki elektrot yüzeyinde şiddetli gaz çıkış reaksiyonu meydana geldiği görülmüştür. Bu işlem sırasında meydana gelen reaksiyonların olası ayrıntılı mekanizması ilerleyen bölümlerde anlatılacaktır. Yaklaşık 5 dakika sonucunda kullanılan çözeltinin renginin kahverengiye döndüğü görülmüştür. Bu durum karbon fiber yüzeyinde oluşan grafen oksitin çözünerek çözeltiye geçtiğini göstermektedir. Çözelti ortamında oluşan grafen oksit, karbon fiber yüzeyinde yükseltgenme ile grafen oksit tabakaların oluştuğunun göstergesidir. Başlangıçta berrak olan çözeltide meydana gelen renk değişimi Şekil 4.1'de görülmektedir. 5 dakikalık işlem sonrasında bağlantılar değiştirilmiş ve (-) bağlantılı karbon fiber (+), (+) bağlantılı karbon fiber (-) olarak bağlanmıştır. Sonrasında yine 15 V sabit gerilim uygulanmış ve bir önceki aşamada yüzeyde oksit tabakaları oluşturulan fiberin indirgenmesi sağlanmıştır. Tüm bu basamaklar sırasında kimyasal karakterizasyonu yapmak amacıyla karbon fiber örnekleri alınmıştır.



Şekil 4.1 Karbon fiber yüzeyinde yapılan elektrokimyasal işlem ile grafen oksit oluşmu (a) İşlem öncesinde berrak çözelti ve (b) İşlem sonrasında meydana gelen kahverengi çözelti

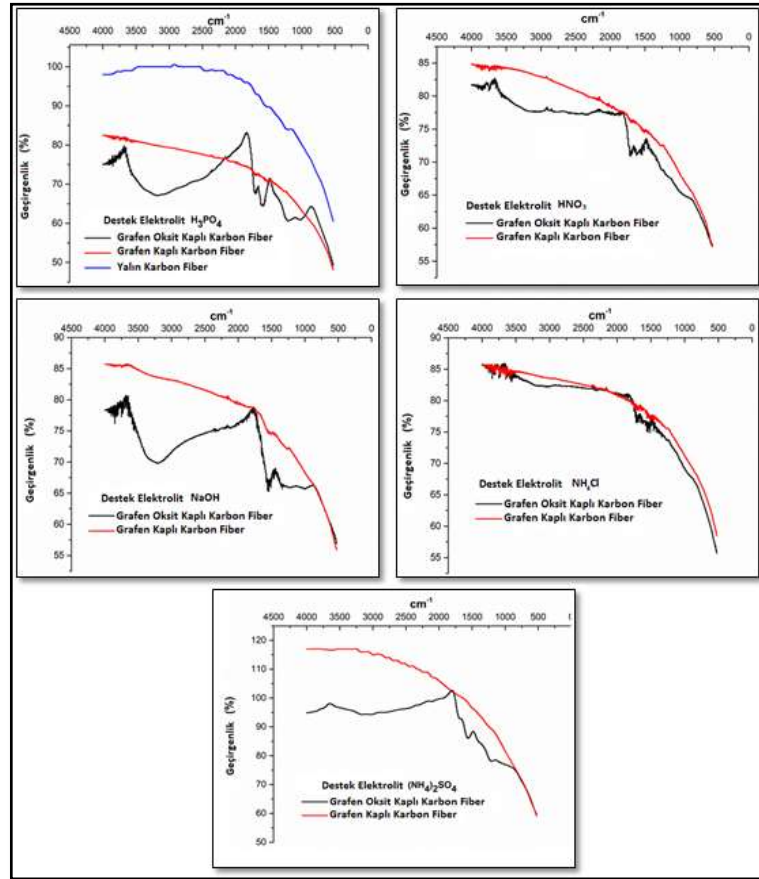
Bu aşamadan sonra karbon fiberlerin yüzeyinde fonksiyonel grup oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla FT-IR ölçümleri yapılmıştır (Bk. Şekil 4.2). Yapılan FT-IR analizleri, anodik işlemin karbon fiber yüzeyinde fonksiyonel grup oluşumunu desteklediği, benzer şekilde; anodik yükseltgemeyi takip eden katodik işlemin de fonksiyonel grupların indirgenmesinde başarılı olduğunu göstermektedir. Bu nedenlerle, bundan sonraki aşamada, kullanılan destek elektrolit türünün belirlenmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ortamında yükseltgenmiş (grafen oksit kaplı karbon fiber) ve yükseltgendikten sonra indirgenmiş (grafen kaplı) karbon fibere ait FT-IR spektrumları

4.1.1 Uygun Modifikasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Sürekli modifikasyon sisteminin kurulumu öncesinde, kullanılacak destek elektrolitin ve destek elektrolite ait derişimin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda 1,0 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_3PO_4 , NaOH , NH_4Cl , HNO_3 çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Karbon fiber anot ve katotlar kullanılarak 5 dakika boyunca +15 V, 5 dakika boyunca -15 V uygulanmıştır. Böylece başlangıçta anodik olarak yüzeyinde grafen oksit oluşturulan fiber, ikinci basamakla indirgenmiş grafen oksit kaplı fibere indirgenmiştir. Her iki basamak arasında FT-IR ölçümleri için ayrılan örnekler 10'ar kez deiyonize su ile yıkanmış, sonrasında etüv içerisinde 80 °C'de 4 saat kurutulmuştur. Karbon fiber üzerine yapılan yükseltgenme ve indirgeme işleminin hangi çözelti ya da çözeltilerde başarılı olduğunu belirlemek amacıyla, ilk 5 dakika pozitif ve ikinci 5 dakika negatif gerilim uygulanmış karbon fiberlerin FT-IR spektrumları alınmıştır (Bk. Şekil 4.3).

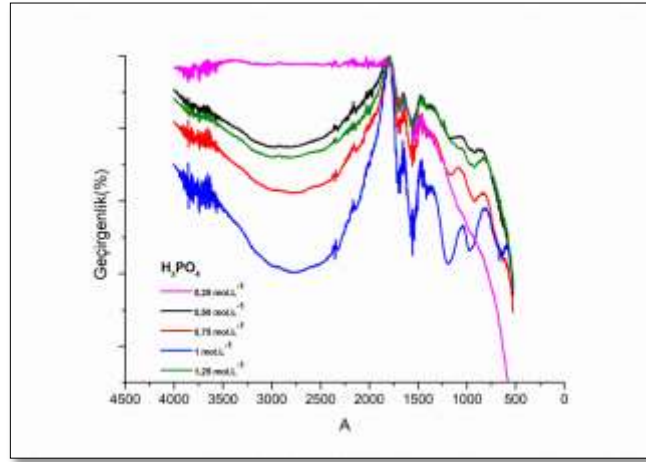


Şekil 4.3 Farklı destek elektrolitler içerisinde yapılmış yükseltgeme ve indirgeme işlemleri sonrasında alınmış FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumları incelendiğinde, her destek elektrolit ortamında karbon fiber yüzey modifikasyonunun başarılı olduğu görülmektedir. (+) 15 V uygulanması sonucunda alınan FT-IR spektrumlarına göre karbon fiberlerin yüzeyinde çeşitli fonksiyonel gruplarının olduğu görülmektedir. Bu fonksiyonel grupların varlığı yüzeyde oluşan grafen oksit varlığını göstermektedir. 3440 cm^{-1} civarında meydana gelen yayvan pik O–H gerilme pikine, 1730 cm^{-1} COOH yapısındaki C=O grubuna aittir. Ayrıca, 1150 cm^{-1} civarlarında meydana gelen pik C-OH fonksiyonel grubuna ait gerilme ve 1050 cm^{-1} dalga sayısında meydana gelen pik –C=C grubuna ait gerilme pikidir. Uygulanan (-) 15 V gerilimin, indirgeme işleminde başarılı olup olmadığını belirlemek için; işlem sonrasında hazırlanan karbon fiber 10 kez deiyonize su ile yıkanmış ve $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat bekletilmiştir. Sonrasında FT-IR ölçümleri yapılmıştır. Alınan FT-IR spektrumları incelendiğinde, yapılan indirgeme işleminin 1,0 mol/L NaOH çözeltisi dışında başarılı olduğu görülmüştür. Destek elektrot seçimindeki temel kriter, kısa sürede yükseltgeme ve indirgeme işlemlerini yapabilmesidir. Bunun temel nedeni sürekli karbon fiber modifikasyon sisteminde üretim hızını arttırmak ve kullanılan destek elektroliti fiber yüzeyinden kolaylıkla temizlemektir. Tüm FT-IR spektrumları incelendiğinde en başarılı yükseltgeme işleminin NaOH ve H_3PO_4 destek elektrolit ortamlarında yapıldığı görülmektedir. İndirgeme işleminin ise H_3PO_4 destek elektrolit ortamında oldukça başarılı olduğu görülmektedir. Bu kapsamda, modifikasyon işleminde kullanılacak destek elektrolit tipi H_3PO_4 olarak belirlenmiştir. NaOH ile oldukça başarılı yükseltgeme işlemi yapılmasına rağmen NaOH'ın karbon fiber yüzeyine yapışarak zor temizlenmesi nedeniyle NaOH tercih edilmemiştir.

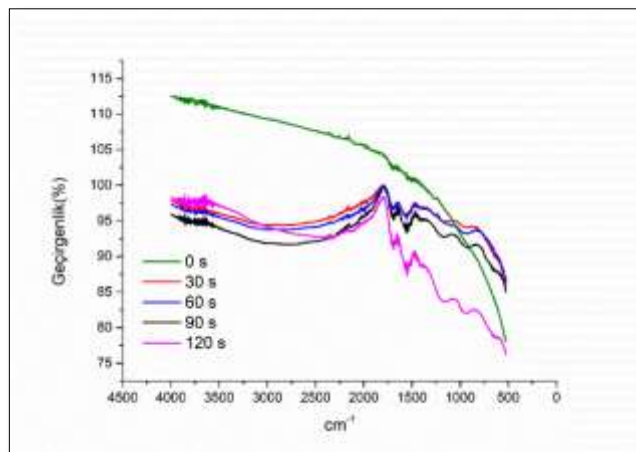
Uygun modifikasyon elektrolitinin belirlenmesi sonrasında uygun modifikasyon derişimini belirlemek amacıyla 0,25 mol/L, 0,50 mol/L, 0,75 mol/L, 1,0 mol/L ve 1,25 mol/L derişimlerinde H_3PO_4 varlığında modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan işlemler sonrasında fiber yüzeyinde meydana gelen fonksiyonel grup miktarı FT-IR yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Farklı derişimlerdeki H_3PO_4 varlığında modifiye edilmiş fiberlere ait FT-IR spektrumlar Şekil 4.4'te görülmektedir. Elde edilen spektrumlar fonksiyonel grup miktarının 1 mol/L H_3PO_4 varlığında maksimuma ulaştığı,

ardından düşmeye başladığını göstermiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda 1 mol/L H_3PO_4 varlığında çalışılmasına karar verilmiştir.



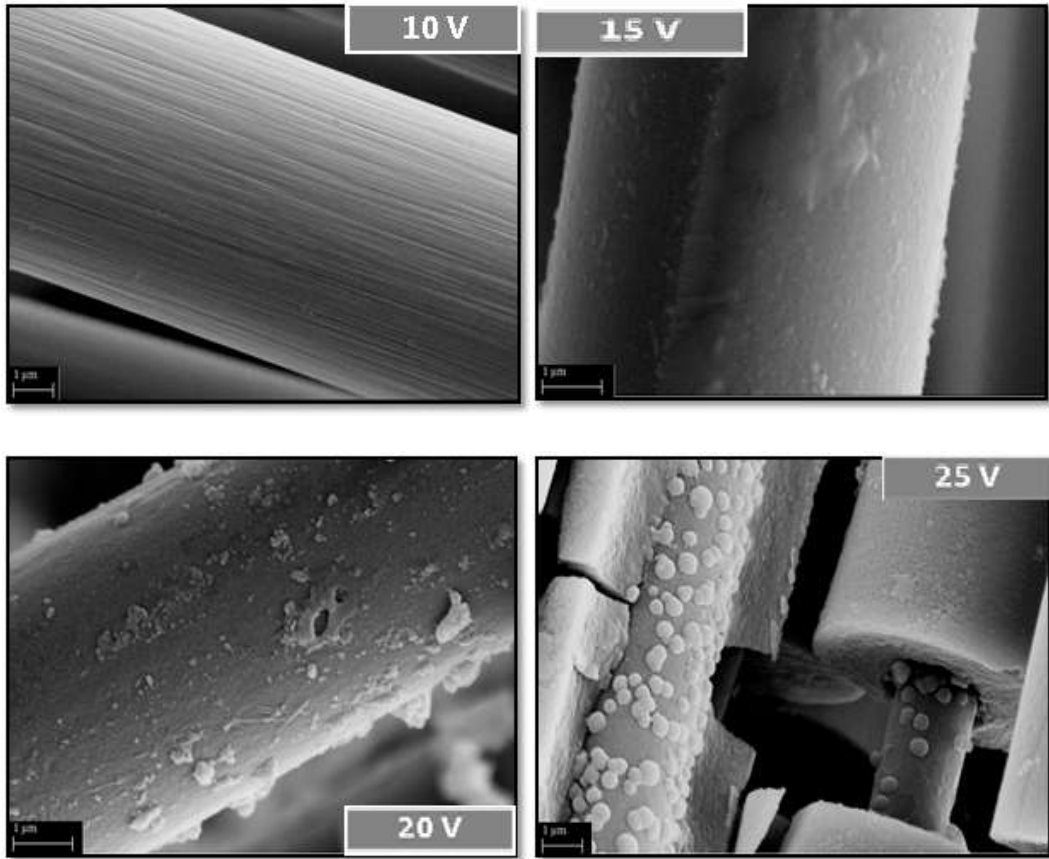
Şekil 4.4 0,25 mol/L, 0,50 mol/L, 0,75 mol/L, 1,0 mol/L, 1,25 mol/L derişimlerinde H_3PO_4 ortamında gerçekleştirilen yükseltgeme sonrasında karbon fiberler için elde edilen FT-IR spektrumları

Bu aşamadan sonra uygun modifikasyon süresinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. 0, 30, 60, 90 ve 120 saniye boyunca 1 mol/L H_3PO_4 ortamında modifikasyon işlemi gerçekleştirilen karbon fiberlerin FT-IR ölçümleri alınmıştır (Bk. Şekil 4.5). 30 saniye süre ile oldukça yüksek miktarda grafen oksit meydana geldiği görülmüştür. Sürekli modifikasyon işleminde olabildiğince kısa sürede modifikasyon işlemi gerçekleştirebilmek amacıyla bundan sonraki çalışmalarda 30 saniyede modifikasyon işleminin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.5 1 mol/L H_3PO_4 ortamında 0, 30, 60, 90, 120 saniyede gerçekleştirilen yükseltgeme sonrasında karbon fiberler için elde edilen FT-IR spektrumları

Uygun modifikasyon süresinin belirlenmesinin ardından uygun modifikasyon geriliminin belirlenmesi amacıyla 1 mol/L H_3PO_4 elektroliti içerisinde 10 V, 15 V, 20 V ve 25V gerilimlerinde modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve bu işlem sonucunda karbon fiber yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimler taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.6’da görülmektedir. 10 V ile yapılan işlem doğrultusunda fiber yüzeyinde anlamlı bir değişiklik meydana gelmediği, 15 V uygulanması sonucunda fiberin yüzey bölgesi olarak bilinen kısmında şişme ve ayrılma meydana geldiği görülmüştür. 20 V gerilim uygulanması ile şişen tabakanın parçalandığı ve yüzeyde partikül oluşumuna neden olduğu görülmüştür. 25 V uygulandığında ise karbon fiberin tamamen parçalandığı ve mekanik özelliklerinden kayba uğrayacak şekilde koptuğu görülmüştür (Şekil 4.6).



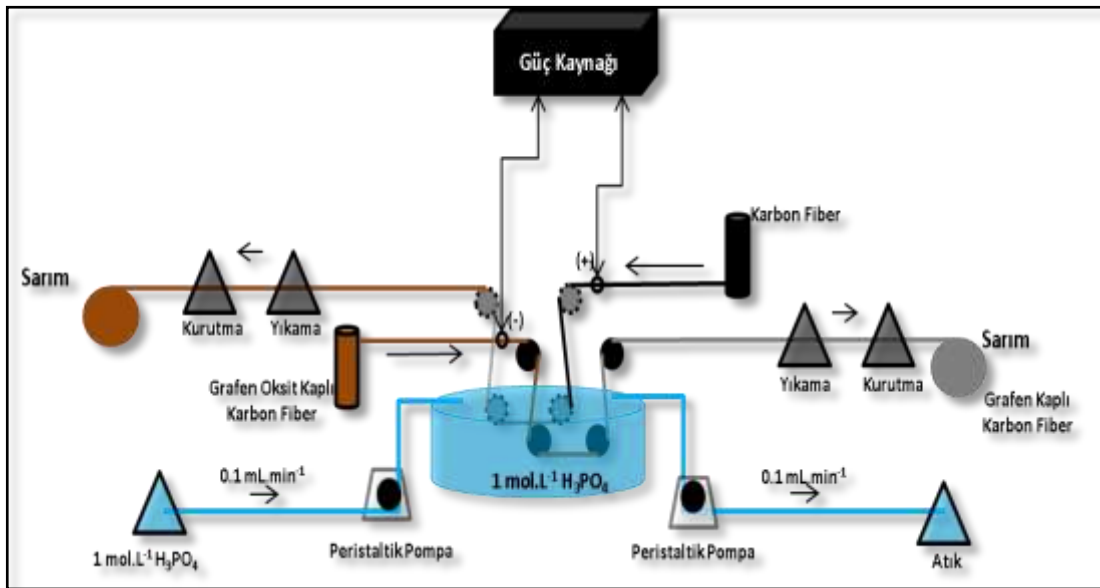
Şekil 4.6 Farklı gerilimlerde yapılmış modifikasyon işlemleri sonucunda karbon fiberlerin yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişim

Uygun modifikasyon süresi, modifikasyon elektroliti, modifikasyon elektrolitinin derişimi ve modifikasyon geriliminin belirlenmesi ile önemli sistem parametrelerinin

optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen parametreler doğrultusunda sürekli modifikasyon sisteminin kurulumu çalışmaları yapılmıştır.

4.1.2 Sürekli Modifikasyon Sisteminin Kurulması

Karbon temelli malzemelerin laboratuvar ölçekli modifikasyonlarına yönelik pek çok uygulama mevcuttur. Fakat bunlardan bazılarını endüstriyel ölçekte üretime taşımak oldukça zordur. Bu nedenlerle demet halinde karbon fiberlerin yüzeyine yapılan modifikasyon işleminin endüstriyel ölçekte uygulamalar üzerinde denenmesine karar verilmiştir. Bir önceki çalışmalarda sürekli üretim sisteminde kullanılacak destek elektrolit ve destek elektrolitin derişimi belirlenmiştir. Bu nedenlerle sürekli üretim sisteminde 1 mol/L H_3PO_4 kullanılmıştır. Karbon fiberler çözelti içerisine daldırılmadan önce bakır temas noktalarından geçirilerek elektriksel bağlantıların oluşturulması sağlanmıştır. Kurulan karbon fiber modifikasyon sistemi Şekil 4.7’de görölmektedir.



Şekil 4.7 Grafen ve grafen oksit kaplı karbon fiber hazırlamak için kurulan sürekli akış sistemine ait şematik

Bilindiği üzere birçok grafen üretim yönteminde öncelikle grafen oksit sentezlenmesi gerekmektedir. Yüksek gerilim kaynaklarından yararlanılarak ve grafit kullanılarak yapılan birçok elektrokimyasal grafen hazırlama yönteminde; grafen tek basamakta hazırlanabilmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi grafit kullanarak elektrokimyasal

yöntemle grafen hazırlamak çok yüksek enerji gerektirmemektedir. Bunun nedeni grafit yapısındaki Van der Waals kuvvetlerinin gerilim veya akım uygulanması ile kolaylıkla kırılabilmesidir. Karbon fiberler yüzeyleri dışında düzenli yapıda değildir. Bu nedenle bu karbon temelli malzemelerin yüzeyinde grafen sentezlenmesinin daha yüksek enerji gerektireceği düşünülmüştür. Başlangıçta yapılan çalışmalarda, uygulanan +15 V gerilim ile grafit çalışma elektrotunun aksine grafen oksit oluşumu meydana geldiği görülmüştür. Benzer şekilde çözeltinin renginin kahverengiye döndüğü görülmüştür. Bu durumun temel nedeni karbon fiber yüzeyinde grafen oksit oluşması ve çözeltiye de geçmesidir.

Sürekli karbon fiber modifikasyon sisteminde, grafen oksit kaplı karbon fiber geliştirmek için bir adet filament karbon fiber anot, grafit çubuk elektrot ise katot olarak kullanılmıştır. 1 mol/L H_3PO_4 destek elektrolit ortamında +15 V gerilim uygulanmıştır. Reaksiyonun gerçekleştiği hücreden çıkan karbon fiber, içerisinde deiyonize su bulunan ikinci bir hücreden geçirilmiştir. Bu sırada sarma aparatı dakikada 10 cm filament karbon fiber saracak şekilde döndürülmüştür. Bu basamak sonucunda toplanan grafen oksit kaplı karbon fiber 80 °C sıcaklığında 4 saat etüv içerisinde bekletilerek kurutulmuştur. Bu yöntem gerektiğinde grafen oksit kaplı karbon fiber hazırlamak için kullanılmıştır.

Sürekli karbon fiber modifikasyon sistemi ile grafen kaplı karbon fiber geliştirmek için bir adet karbon fiber anot, bir önceki basamakta geliştirilen grafen oksit kaplı karbon fiber ise katot olarak kullanılmıştır. Benzer şekilde 1 dakikada 10 cm sarım işlemi yapılmıştır. Destek elektrolit ortamı 1 mol/L H_3PO_4 çözeltisidir. Elektrokimyasal hücreye +15 V gerilim uygulanmıştır. Hem anot hem de katot olarak kullanılan fiberler reaksiyon hücresinden sonra birer temizlik hücresine (deiyonize su içeren hücre) daldırılmıştır. Böylece destek elektrolit çözeltisinden arta kalan kirlilikler (destek elektrolit çözeltisi ve kovalent bağ ile fibere bağlı olmayan grafen oksit kalıntıları) fiber yüzeyinden uzaklaştırılmıştır. Elektrokimyasal hücrede anot olarak kullanılan karbon fiber yüzeyinde grafen oksit oluşurken, katot bağlantılı grafen oksit kaplı karbon fiber yüzeyinde, bir önceki basamakta oluşmuş grafen oksit tabakası indirgenmiştir. Böylece, bu basamak ile hem grafen oksit kaplı karbon fiber, hem de grafen kaplı karbon fiber

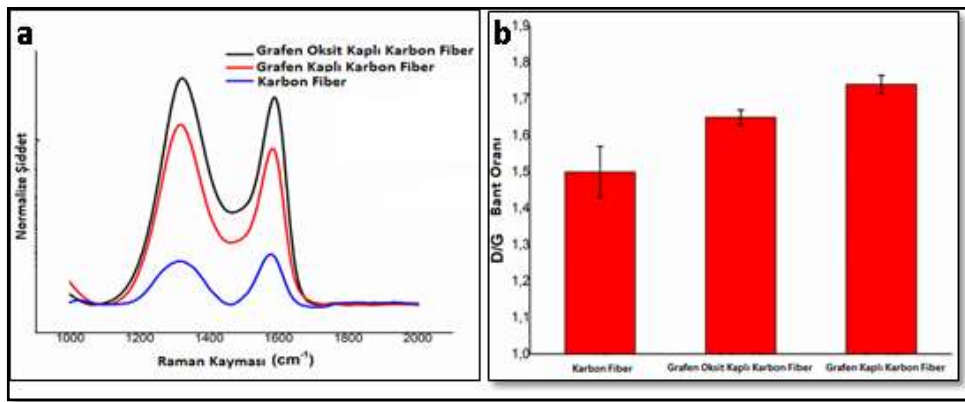
hazırlanmıştır. Bu basamakta hazırlanan grafen oksit kaplı karbon fiber, bir sonraki grafen kaplı fiber üretiminin de girdisini oluşturmuştur. Görüldüğü gibi hem grafen oksit kaplı hem de grafen kaplı karbon fiberler tek basamakta hazırlanabilmektedir.

4.1.3 Modifiye Edilen Karbon Fiberlerin Karakterizasyonu

Karbon fiberlerin yüzeyinde grafen oksit ve grafen varlığını karakterize etmek amacıyla çeşitli yöntemlerden yararlanılmıştır. Bunlar, Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopudur (SEM). Yapılan elektrokimyasal yükseltgeme sonucunda karbon fiber yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların oluştuğu düşünülmektedir. 1 mol/L H_3PO_4 içerisinde hazırlanan grafen oksit kaplı karbon fiber, grafen kaplı karbon fiber ve yalın haldeki karbon fiberin FT-IR spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. Grafen oksit kaplı karbon fiberlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.3) yaklaşık 3250 cm^{-1} dalga sayısında $-OH$ gerilme piki, 1730 cm^{-1} dalga sayısında $-COOH$ gruplarına ait $-C=O$ eğilme piki ve 1620 cm^{-1} dalga sayısında $C=C$ eğilme piki görülmektedir. Bu karakteristik geçirgenlik pikleri, karbon fiber yüzeyinde karboksil grupları oluştuğunu göstermektedir. Bu durum karbon fiberin yüzeyinde grafen oksit tabakaların oluştuğunun ilk göstergesidir. İndirgeme işlemi sonrasında yapılan FT-IR spektroskopisi ölçümleri ise yüzeyde fonksiyonel grupların bulunmadığının işaretidir. Bu durum yüzeydeki grafen oksit yapılarının indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.

Grafen oksit ve grafen kaplanması sonrasında karbon fiberlerin yüzeyinde nasıl bir değişim meydana geldiğini belirlemek amacıyla Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Grafen oksit kaplı, grafen kaplı ve yalın haldeki karbon fiberlere ait Raman spektrumları Şekil 4.8a'da görülmektedir. Spektrumlardan görüldüğü üzere modifiye edilmiş ve edilmemiş karbon fiberlerin analizi sonucunda spektrumlarda iki adet pik: 1609 cm^{-1} civarında G piki ve 1360 cm^{-1} civarında ise D piki olarak bilinen bantlar görülmüştür. D piki düzensiz karbon yapısını işaret ederken, G piki sp^2 bağlı karbon atomlarının düzlemsel gerilim titreşimlerini temsil etmektedir. Bu yöntemde elde edilen spektrumlardaki D ve G bantlarına ait alanların birbirine oranları işlem gören yüzeylerdeki deformasyon ile ilgili bilgi vermektedir. Grafen oksit kaplı karbon fiber,

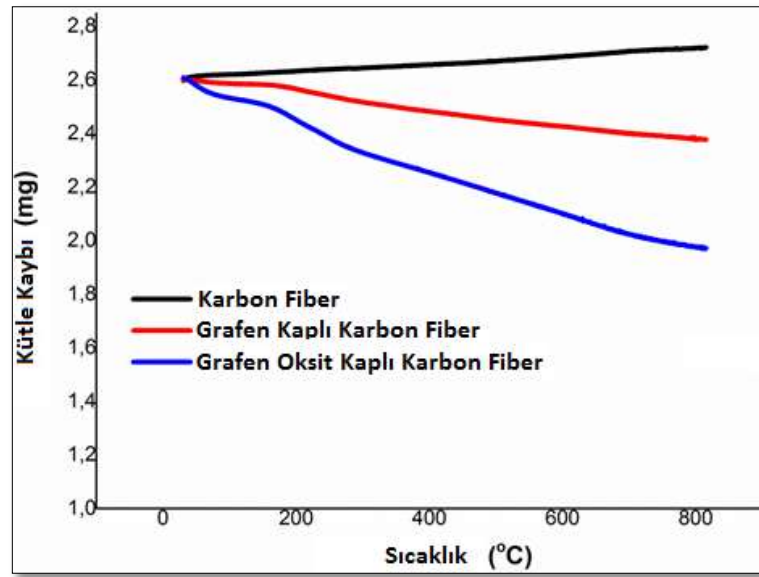
grafen kaplı karbon fiber ve yalın karbon fiberlere ait D/G oranları incelendiğinde (Şekil 4.8b), en yüksek D/G oranının grafen kaplı karbon fiberde, en düşük D/G oranının ise yalın haldeki karbon fiberde olduğu görülmüştür. Grafen kaplı karbon fiberde en yüksek D/G oranının elde edilme nedeninin, yüzeyde oluşan deformasyondan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, grafen oksit kaplı karbon fiberlere ait D/G oranı da yalın haldeki karbon fiberde ait D/G oranından yüksektir. Bunun nedeni ise, yüzeyde bulunan karboksil asitli fonksiyonel gruplar, nano-mikrogözeneklilikler ve karbon temelli malzemenin deformasyonu ile grafen oksit tabakalarının oluşturulmasıdır.



Şekil 4.8 (a) Yüzey işlemi görmüş ve yalın haldeki karbon fiberlere ait Raman spektrumları ve (b) Yapılan işlem sonrasında spektrumlarında bulunan D ve G bantlarının birbirlerine oranı

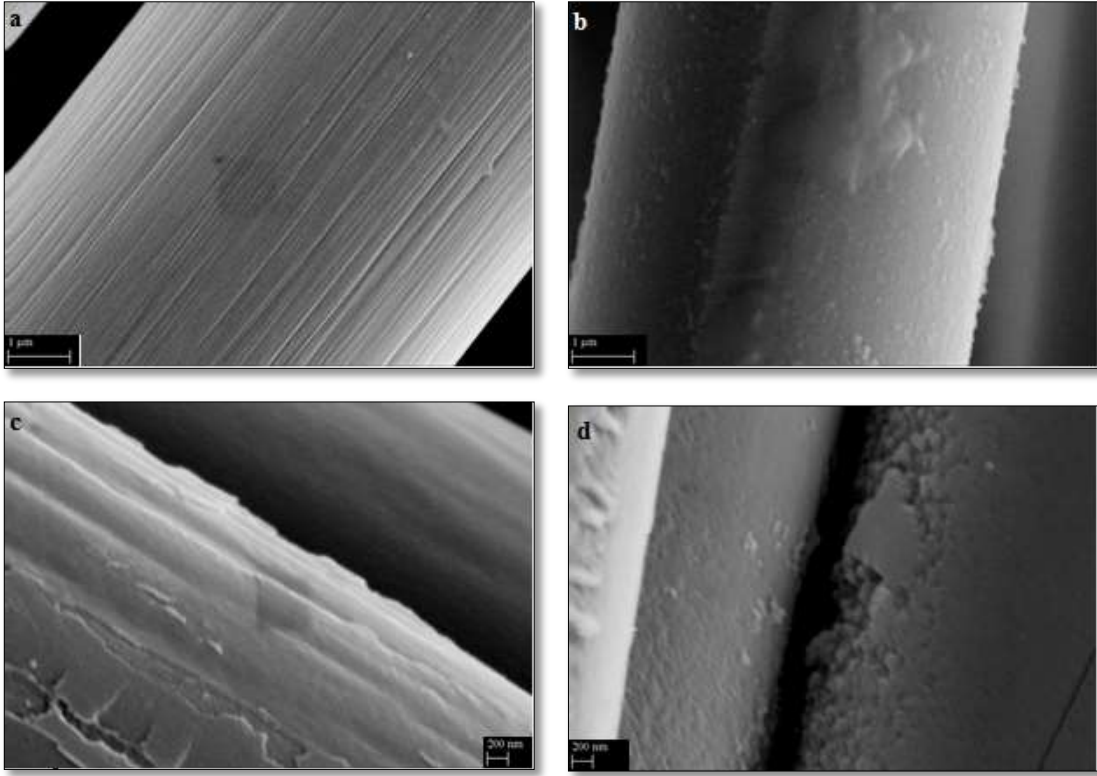
Geliştirilen grafen oksit ve grafen kaplı karbon fiberlerin termal özelliklerini incelemek, yalın haldeki karbon fiberin termal özellikleri ile kıyaslamak için fiberlerin termal gravimetrik analizleri yapılmıştır. Elde edilen termogramlar Şekil 4.9'da görülmektedir. Termogramlar incelendiğinde; yalın haldeki karbon fiberlerde kütle kaybı olmadığı, grafen kaplı karbon fiberlerde yaklaşık 200 °C sonrasında kütle kaybının olduğu, grafen oksit kaplı karbon fiberlerin ise yaklaşık 200 °C sonrasında yoğun kütle kaybı yaşadığı görülmüştür. Yalın haldeki karbon fiberlerde kütle kaybının olmamasının temel nedeni yüzeyinde herhangi bir fonksiyonel grup bulunmaması ve gözenekli yapıya sahip olmamasıdır. Gözenekli yapı, havada bulunan H₂O ve CO₂ gibi türlerin adsorpsiyon ve desorpsiyonu için karakteristik bir özelliktir. Grafen kaplı karbon fiberde farklı sıcaklıklarda meydana gelen kütle kayıplarının temel nedeninin, farklı fonksiyonel

grupların yüzeyden ayrılması olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle maksimum kütle kaybı grafen oksit kaplı karbon fiberde meydana gelmiştir. Grafen kaplı karbon fiberde meydana gelen kütle kaybının temel sebebinin elektrokimyasal işlem ile yüzeyde oluşan gözenekli yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Gözenekli yapı havadaki H₂O ve CO₂ gibi serbest türleri adsorplamış, TGA analizleri sırasında 200 °C üzerine çıkılması ile adsorplanan türler desorplanmış ve kütlede düşme meydana gelmiştir. Yapılan TGA analizlerine ait termogramlar, literatürdeki grafen oksit, grafen ve grafit türlerine ait termogramlar ile örtüşmektedir.



Şekil 4.9 Grafen oksit kaplı karbon fiber, grafen kaplı karbon fiber ve yalın karbon fiber numunelerinin TGA termogramları

Elektrokimyasal yükseltgeme ve indirgeme sonrasında karbon fiberin yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişim, taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş, elde edilen görüntüler yalın haldeki karbon fibere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile karşılaştırılmıştır. Yalın haldeki ve grafen kaplanmış karbon fiberlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.10 Yalın ve grafen kaplanmış karbon fibere ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri: (a) Yalın karbon fiber, (b) Grafen oksit kaplı karbon fiber, (c) İndirgenmiş grafen oksit kaplı karbon fiber ve (d) İndirgenmiş grafen oksit kaplı karbon fiber

Taramalı elektron mikroskop görüntüleri incelendiğinde işlem görmemiş karbon fiber yüzeyinin oldukça düz ve pürüzsüz olmasına rağmen optimum şartlar altında yapılan elektrokimyasal yükseltgenme sonrasında karbon fiber yüzeyinde bulunan tabakanın şiştiği görülmektedir. Karbon fiber dış yüzeyinde ince bir film şeklinde tabaka meydana geldiği görülmektedir. Yüzeyde meydana gelen bu tabaka, yapılan indirgeme işlemi sonrasında parçalanmış ve yüzeye dağılmıştır. Bu durum elektrokimyasal önileşim gören yüzey morfolojisinin değiştiğinin göstermektedir. Özellikle Şekil 4.10c ve Şekil 4.10d’de nano ve mikro gözeneklerin oluşumu görülmektedir. Yüzeyde bulunan buruşukluk ve ince tabakalar, yüzeyin kusurlandığı, nano ve mikrogözenekler oluştuğunun göstergesidir. Yüzeyde oluşan bazı gözeneklerin 50 nm’den daha küçük olduğu görülmektedir. Gözeneklilik oluşumu karbon fiberin yüzey alanını arttırmıştır. Yüzeydeki bu değişimin çeşitli türlerin yüzeye olan adsorpsiyon desorpsiyon süreçlerini ve yüzeyin iletkenliğini değiştireceği düşünülmüştür. Böylece, karbon fiberin çeşitli türlerle olan etkileşim alanını arttıracak, bu sayede fiberlerin süperkapasitör

kapasitesini arttıracakđı düşünölmektedir. Ayrıca karbon fiberlerin yaygın kullanım alanını oluşturan kompozit çalışmalarında da karbon fiber polimer etkileşimine (fiber matris arayüzeyine) katkı sağlayacakđı da düşünölmektedir.

4.1.4 Modifiye Edilmiş Karbon Fiberlerin Süperkapasitör Özelliklerinin İncelenmesi

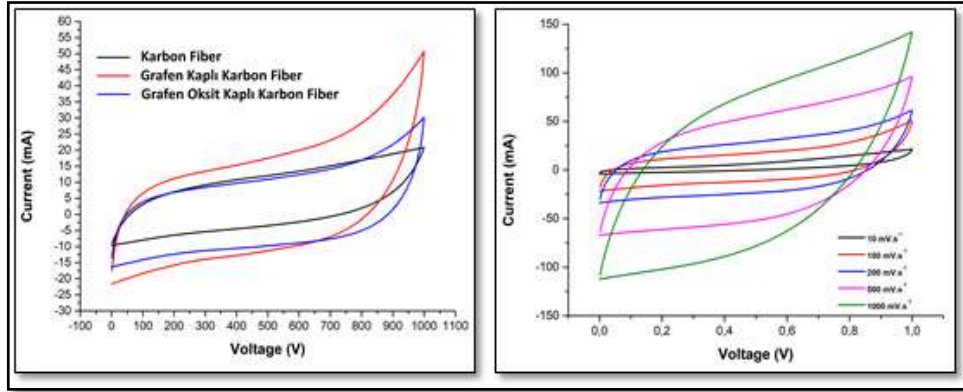
Daha önce bahsedildiğı gibi karbon fiberler, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Karbon fiberler kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin bazı avantajları; esnekliğe sahip olmaları, hafif olmaları, yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve ucuz olmalarına rağmen yüksek döngü sayılarında kullanılabilmeleleridir. Ayrıca değışen yüzey için yapılan yapı karakterizasyonu ve morfolojik değışim incelenmesi çalışmalarıyla, nanogözenekli karbon fiberlerin süperkapasitör özelliklere olumlu katkı sağlayabileceğı öngörölmüştür. Bu nedenlerle grafen kaplı karbon fiber, grafen oksit kaplı karbon fiber ve yalın karbon fiber kullanılarak süperkapasitör hücreleri hazırlanmıştır. Hazırlanan süperkapasitörlerin karakterizasyonları için dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü şarj-deşarj testleri yapılmıştır.

Süperkapasitör hücreleri hazırlamak için işlem görmüş ve görmemiş karbon fiberler 0,5 cm boyutlarda kesilmiş ve her örnek için 50 µg tartılan fiberler 125 µg grafit ile birlikte aseton içerisinde dağıtıldıktan sonra, fırça yardımı ile akım toplayıcıların yüzeyine sıvanmıştır. 3 saat 80 °C’de etöv içerisinde bekletilen elektrotlar, aralarına 0,1 mol/L H₂SO₄ damlatılmış seperatörler yerleştirilerek polipropilen kaplarla sıkıca kapatılmıştır. Polipropilen kaplar plastik yapıştırma makinesi kullanılarak ısı yardımı ile yapıştırılmış ve sülfürik asit sızıntısının önüne geçilmiştir.

4.1.4.1 Süperkapasitör Hücrelerinin Dönüşümlü Voltametri Ölçümlerinin Yapılması

Giriş bölümünde bahsedildiğı gibi dönüşümlü voltametri yöntemi, süperpasitörlerin temel performans karakteristiklerini karşılaştırmak amacıyla yaygın kullanıma sahip bir yöntemdir. Bu nedenle yüzeyi nanogözenekli hale getirilmiş karbon fiberler, yükseltgenmiş karbon fiberler ve yalın haldeki karbon fiberler kullanılarak, süperkapasitör hücreleri 0,1 mol/L H₂SO₄ sulu çözeltisi kullanılarak hazırlanan

süperkapasitörlerin dönüşümlü voltametri ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca grafen kaplanarak nanogözenekli hale getirilen karbon fiberlerin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri ölçümleri de yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda 50 mV/s tarama hızı ile 0,0–1,0 V gerilim aralığında 3 farklı kapasitör hücrenin dönüşümlü voltametri ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.11’de görülmektedir.

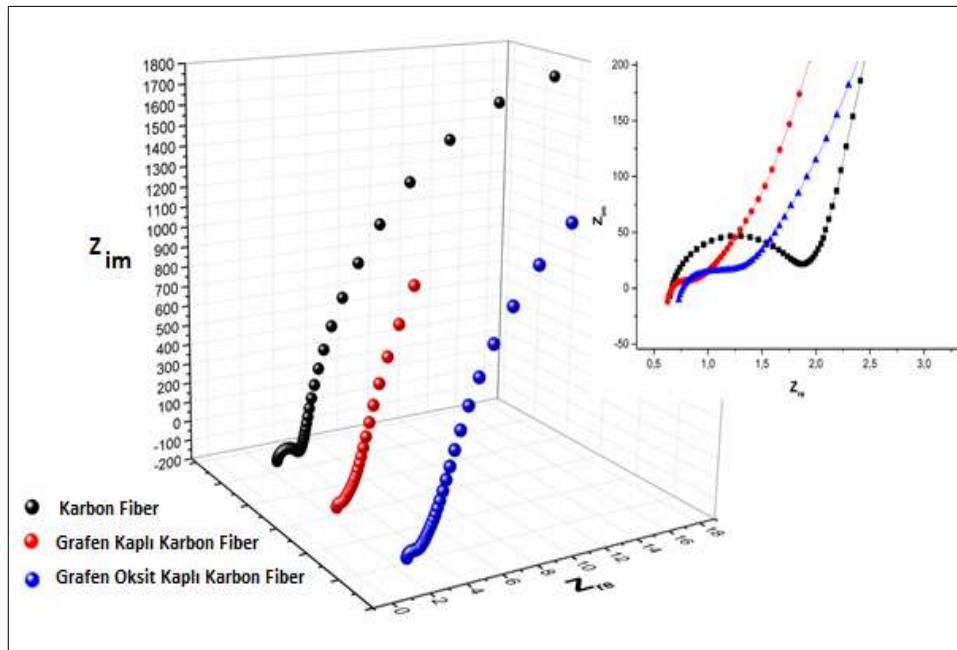


Şekil 4.11 İşlem görmemiş karbon fiber, grafen oksit kaplanmış karbon fiber ve grafen kaplanmış karbon fiberlere ait dönüşümlü voltamogramlar

10-1000 mV/s aralığında farklı tarama hızlarında yapılan dönüşümlü voltametri sonuçları, yapılan yüzey işlemlerinin karbon fibere ait redoks reaksiyonlarında bir değişime neden olmadığını göstermektedir. Bunun nedeni çalışılan gerilim aralığında ek bir reaksiyon meydana gelmemesidir. Farklı süperkapasitör hücrelerinin aynı tarama hızında yapılmış dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde; grafen oksit kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör hücresinin, yalın halde karbon fiber içeren süperkapasitör hücrelerine kıyasla daha geniş bir akım aralığı sunduğu görülmektedir. Benzer şekilde grafen kaplanan karbon fiber kullanılarak hazırlanan süperkapasitör hücresi, diğer hücrelere kıyasla daha dikdörtgen yapılı dönüşümlü voltamogram vermiştir. Bu durum grafen oksit ve grafen kaplama işlemlerinin, süperkapasitörlerin kapasitif özelliğini geliştirdiğini göstermektedir. Bundan sonraki aşamada hazırlanan üç farklı tipte karbon fiber içeriğine sahip süperkapasitörlerin elektriksel özelliklerini karşılaştırmak amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır.

4.1.4.2 Süperkapasitör Hücrelerinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Analizlerinin Yapılması

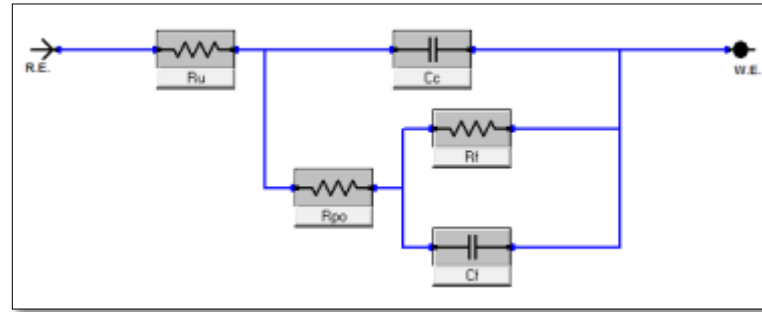
Grafen kaplı, grafen oksit kaplı ve işlem görmemiş karbon fiberler kullanılarak hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin 10^5 – 10^{-1} Hz aralığında 10 mV genliği ile elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.12’de görülmektedir. Elde edilen empedans spektrumları Gamry Echem Analyst yazılımında bulunan Kramers-Kronig matematiksel testine tabi tutulmuş, analiz sonuçlarında testi geçen veriler kullanılmıştır.



Şekil 4.12 İşlem görmemiş karbon fiber, yükseltgenmiş karbon fiber ve nanogözenekli hale getirilmiş karbon fiberlere ait elektrokimyasal empedans spektrumları

Elektrokimyasal empedans spektrumları incelendiğinde, tüm spektrumlara ait yarım dairelerin benzer noktadan başladığı görülmektedir. Bu durumun temel nedeninin; tüm süperkapasitörlerin eşit miktarda ve derişimde sülfürik asit içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Başka bir taraftan, en düşük çapta yarım dairenin grafen kaplı fiber içeren süperkapasitör hücresinde elde edildiği görülmüştür. Bu durum; grafen kaplı karbon fiberin süperkapasitörün gözenek direncini düşürdüğünü göstermektedir. Benzer şekilde, grafen oksit kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör, yalın halde

karbon fiber içeren süperkapasitörden daha düşük gözenek direnci göstermiştir. Bu durum yapılan elektrokimyasal yükseltgeme ile hazırlanan grafen oksit kaplı karbon fiberin ortamdaki iyonlar ile olan etkileşimini iyileştirdiğini göstermektedir. Benzer şekilde elektrokimyasal yükseltgeme ve indirgeme sonrasında karbon fiber yüzeyinde oluşan grafen ve nanogözenekliliğin karbon fiberin iletkenliğini iyileştirdiğini de göstermektedir. Farklı süperkapasitörlere ait şarj transfer dirençleri, ohmik dirençler ve çift tabaka kapasitans değerlerini elde edebilmek için elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumları aşağıdaki (Bk. Şekil 4.13) eşdeğer devre kullanılarak fit edilmiştir. Fit işlemi sonucunda Gamry Echem Analyst yazılımından Çizelge 4.1’de görülen sonuçlar alınmıştır.



Şekil 4.13 Elektrokimyasal empedans spektrumlarına önerilen eşdeğer devre

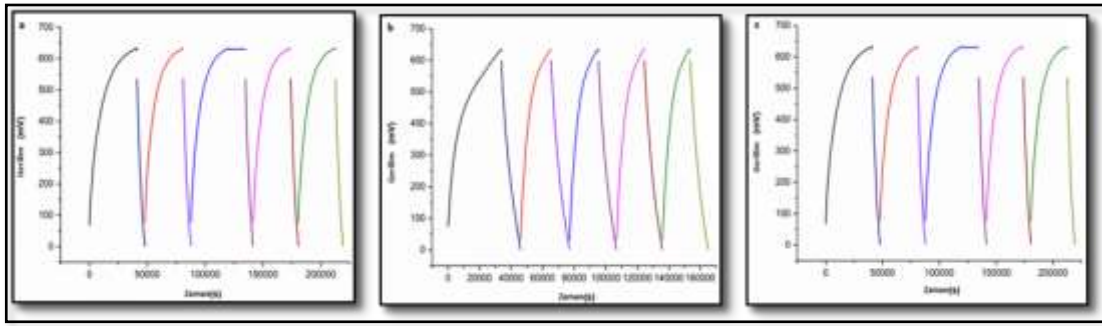
Çizelge 4.1 Fit işlemi sonucunda elektrokimyasal empedans spektrumlarından elde edilen şarj transfer direnci ve kapasitans değerleri

Elektrot Tipi	Gözenek Direnci (ohm)	Çift Tabaka Kapasitansı (F)
Yalın Karbon Fiber	1,385	0,00006682
Grafen Oksit Kaplı Karbon Fiber	1,223	0,00898
Grafen Kaplı Karbon Fiber	0,907	0,0159

4.1.4.3 Süperkapasitör Hücrelerinin Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testlerinin Yapılması

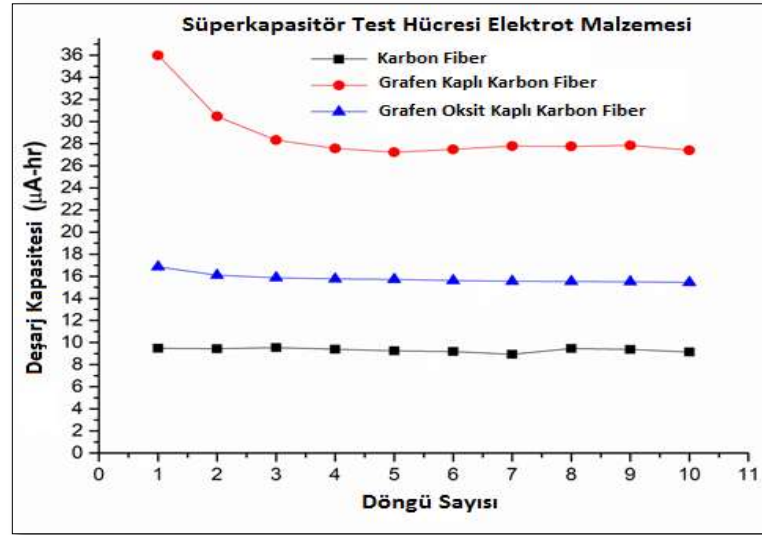
Deşarj kapasitesi, süperkapasitör ve pillerin en önemli performans karakteristiklerindendir. Deşarj kapasitesini belirlemek için pilin şarj edildikten sonra

belirli miktarda sabit akım çekilerek deşarj edilmesi gerekmektedir. Deşarj kapasitesi, akım çekilmesi süresi boyunca meydana gelen gerilim düşmesine göre hesaplanır. Benzer şekilde dönüşümlü şarj ve deşarj testleri kullanılarak bir süperkapasitöre ait deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile nasıl değiştiği izlenebilir. Yürütülen doktora tez çalışmaları kapsamında, hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin dönüşümlü şarj-testleri yapılmış, elde edilen deşarj eğrilerinden yararlanılarak farklı hücrelerin kapasiteleri hesaplanmış ve sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda, süperkapasitör hücreleri sabit 0,005 A ile 0,00-0,63 V aralığında şarj ve deşarj edilmiştir. 5 adet şarj ve deşarj işlemi için farklı süperkapasitör hücrelerinde elde edilmiş şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.14'te görülmektedir.



Şekil 4.14 (a) İşlem görmemiş karbon fiber, (b) Grafen oksit kaplı karbon fiber ve (c) Grafen kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör hücrelerinin ilk 5 döngülerine ait şarj-deşarj eğrileri

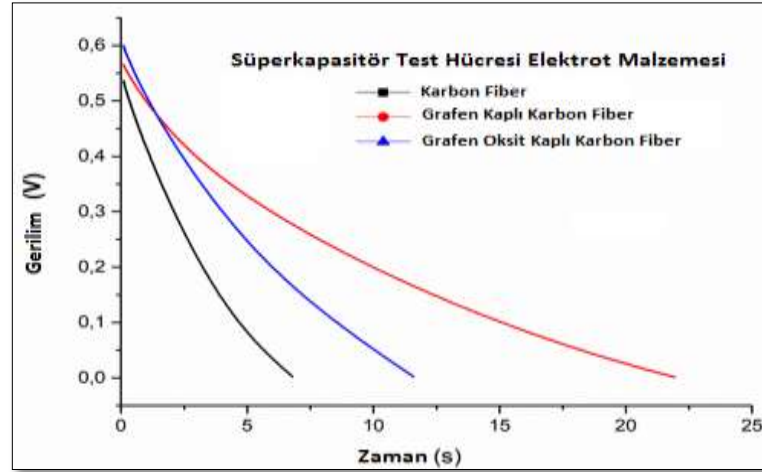
Elde edilen şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde, tüm süperkapasitör hücrelerin uygun şekilde şarj ve deşarj edilebildiği görülmektedir. Ayrıca, üç farklı süperkapasitörün benzer şarj ve deşarj trendi gösterdikleri de şarj-deşarj eğrilerinden görülmüştür. Fakat tüm süperkapasitörlerde başlangıçta şarj ve deşarj süreleri daha uzundur. Bu ayırım özellikle grafen kaplı karbon fiber içeren ve grafen oksit kaplı karbon fiber içeren süperkapasitörlerde daha da belirgindir. Bu durum artan döngü sayısı ile başlangıçta kapasite düşmesi meydana geldiğini göstermektedir. Döngü sayısı ile deşarj kapasitesinin nasıl değiştiğini daha ayrıntılı incelemek gerekmektedir. Bu nedenle deşarj sürelerinden yararlanılarak deşarj kapasiteleri hesaplatılmış ve Şekil 4.15'te görüldüğü gibi döngü sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.15 İşlem görmemiş karbon fiber, grafen oksit kaplı karbon fiber ve grafen kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör hücrelerinin 10 döngülük deşarj performansları

Dönüşümlü şarj deşarj testleri sonucunda elde edilen döngü sayısı-deşarj kapasitesi grafikleri incelendiğinde, en yüksek performansın grafen kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör ile elde edildiği açıkça görülmektedir. Bu durumun temel sebebinin yüzeyde bulunan grafenin karbon fiberin iletkenliğine katkı sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Grafen kaplı karbon fiber içeren süperkapasitörün başlangıç kapasite değeri, işlem görmemiş karbon fiber içeren süperkapasitör hücrelerinden yaklaşık 4 kat daha fazladır. Fakat deşarj kapasite değerleri incelendiğinde 3. döngü sonunda kapasitesinin yaklaşık %20'sini kaybettiği görülmektedir. Buna rağmen 3. döngüden sonra kararlı bir deşarj kapasitesi verisi sunmuştur. Bu deşarj kapasite değeri işlem görmemiş karbon fiber içeren süperkapasitör hücresinden yaklaşık 3 kat daha yüksektir. Bu durum grafen kaplı fiberin şarj transfer direncinin düşmesi ile açıklanabilir. Ayrıca, yüzeyde oluşan nanogözeneklilik, iyonların ulaşabileceği daha fazla yüzey alanı sunmuştur. Benzer şekilde 3. döngü sonunda kararlı deşarj kapasitesi sunan grafen oksit kaplı karbon fiber içerikli süperkapasitör, referans süperkapasitörden yaklaşık %60 daha yüksek performans sergilemiştir. Bunun temel sebebinin ise yapılan yükseltgeme işlemi sırasında karbon fiber yüzeyinde meydana gelen nanogözeneklilik ve oluşan fonksiyonel gruplar olduğu düşünülmektedir. Yüzeydeki fonksiyonel gruplar süperkapasitör elektroliti içerisindeki iyonlar ile etkileşimi, işlem görmemiş karbon

fiber içeren süperkapasitöre kıyasla arttırmıştır. Bundan sonraki aşamada, süperkapasitör hücrelerin deşarj kapasitelerini kıyaslamak ve spesifik kapasitanslarını hesaplamak amacıyla 5. döngü sırasında elde edilmiş deşarj eğrileri incelenmiştir. 5. döngü sonucunda farklı süperkapasitörlerden elde edilen deşarj eğrileri Şekil 4.16'da görülmektedir.



Şekil 4.16 İşlem görmemiş karbon fiber, grafen oksit kaplı karbon fiber ve grafen kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör hücrelerinin 5. döngülerine ait deşarj eğrileri

Süperkapasitör hücrelerinin 5. döngülerine ait deşarj eğrileri incelendiğinde tüm süperkapasitörlerin üçgen şekline yakın kararlı deşarj eğrileri sundukları görülmektedir. İşlem görmemiş karbon fiber içeren süperkapasitörlerin grafen oksit kaplı karbon fiber kullanılarak hazırlanan süperkapasitörden 25 mV, grafen kaplı karbon fiber kullanılarak hazırlanan süperkapasitörden 60 mV daha düşük gerilim değerinden deşarj olmaya başladığı görülmektedir. Bu durum elektrokimyasal işlem gören karbon fiberler kullanılarak hazırlanan süperkapsitörlerin, normal karbon fiber kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlere kıyasla daha yüksek enerji gerektiren uygulamalarda kullanılabileceğinin bir göstergesidir (Bu durum elektrokimyasal işlem gören fibere sahip süperkapasitörün kullanılabileceği uygulama alanlarının daha fazla olduğunu göstermektedir). Deneysel sonuçlar Eşitlik 4.1.'de yerine koyularak farklı süperkapasitör hücrelerine ait spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır.

$$C = \frac{2 \cdot i \cdot t_d}{m \cdot \Delta V} \quad [41] \quad (4.3)$$

C: spesifik kapasitans, F/g

i: deşarj akımı, mA/cm²

m: bir elektrot yüzeyindeki aktif madde miktarı, mg

ΔV: Çalışılan gerilim aralığı, V

t_d: deşarj süresi, s

Çizelge 4.2 Süperkapasitör hücreleri için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

	Karbon Fiber İçeren Süperkapasitör	Grafen oksit kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör	Grafen kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör
Spesifik Kapasitans (F/g)	0,174	0,210	0,524

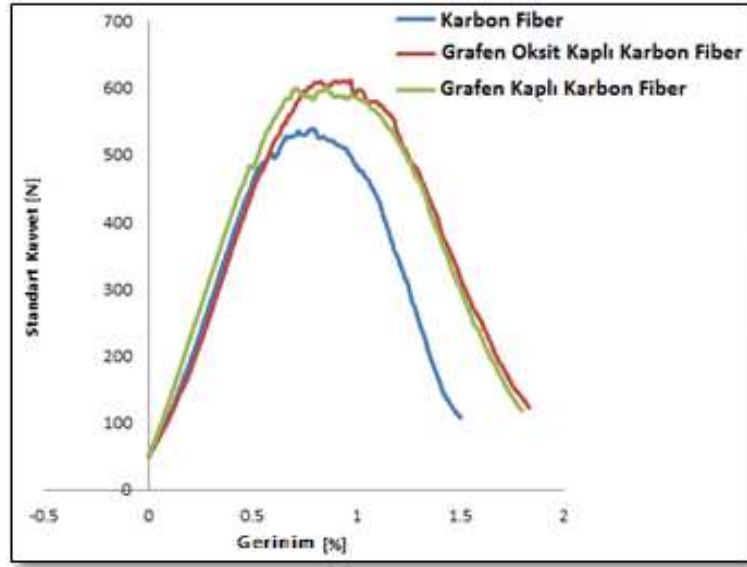
Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi; süperkapasitör hücrelerine ait spesifik kapasitans değerleri Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Belirlenen spesifik kapasitans değerlerine göre en yüksek performans pil testlerinde görüldüğü gibi grafen kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör hücresinde elde edilmiştir. Grafen kaplı karbon fiber içeren süperkapasitör hücresine ait spesifik kapasitans değeri işlem görmemiş karbon fiber içeren süperkapasitörden yaklaşık 3 kat daha yüksektir. Benzer şekilde grafen oksit kaplı karbon fiber içeren süperkapasitörden 2 kat yüksektir. Hesaplanan spesifik kapasitans değerleri dönüşümlü şarj-deşarj testleri ile elde edilen sonuçlar ile oldukça uyumludur. Bu durumun temel sebebinin daha önce de açıklandığı gibi grafen oluşumu ile artan yüzey alanının, deşarj kapasite artışını desteklemesi olduğu düşünülmektedir. Bu durum süperkapasitör içerisindeki aktif iyonların kütle transferinin iyileşmesi ile açıklanabilir. Artan yüzey alanı, iyonlar ile etkileşimi arttırmış, ayrıca grafen oluşumu ile değişen difüzyon kinetiği, şarj transfer direncini düşürerek (Şarj transfer direncinde meydana gelen değişim, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri ile gösterilmiştir) pil kapasitesini arttırmıştır. Diğer bir taraftan grafen oksit kaplı karbon

fiber yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar sulu çözelti ile uyum sağlamış, böylece grafen oksit kaplı fiber içeren süperkapasitörün referans süperkapasitörden yüksek performans sağlamasını desteklemiştir.

4.1.5 İşlem Görmüş Karbon Fiberlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Yapılan elektrokimyasal işlemlerin karbon fiberin iletkenliği ve süperkapasitör özellikleri üzerine oldukça başarılı sonuçlar gösterdiği görülmüştür. Giriş bölümünde bahsedildiği gibi karbon fiberler yüksek mekanik mukavemet özellikleri ile kompozit sektöründe oldukça yaygın kullanım alanı bulmaktadırlar. Bu nedenlerle yapılan elektrokimyasal önışlemin mekanik özelliklere zarar vermeden elektriksel ve süperkapasitif özelliklerde iyileştirme yapması oldukça önemlidir. Hatta yapılan işlemin karbon fiberin mekanik özelliklerde iyileştirme yapması, geliştirilen fiber modifikasyon sisteminin uygulama alanını da arttıracaktır. Bu nedenle, bundan sonraki aşamada karbon fiberlerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda grafen kaplı, grafen oksit kaplı ve yalın haldeki karbon fiberlerin çekme testleri yapılmıştır. Tüm fiberlerin analizlerini benzer şartlar altında yapabilmek için hiç işlem görmeyen karbon fiberler de sürekli modifikasyon sisteminde destek elektrolit sistemi içerisinde geçirilmiş, deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

İşlemden geçirilmiş ve geçirilmemiş karbon fiberler kullanılarak her fiber tipi için minimum 4 numune içerecek şekilde örnekler hazırlanmış ve ASTM D4018 standardı kapsamında test edilmiştir. Elde edilen standart kuvvet-gerinim grafikleri Şekil 4.17’de görülmektedir. Elde edilen grafikler ve Çizelge 4.3 incelendiğinde yapılan işlemlerin karbon fiberin mekanik özelliklerini düşürmediği görülmüştür. Bu durum yapılan elektrokimyasal işlemlerin karbon fibere zarar vermediğini göstermektedir.



Şekil 4.17 Yalın karbon fiber, grafen ve grafen oksit kaplanmış karbon fiberlere ait ASTM D4018 standart testlerine ait kuvvet-gerinim grafikleri

Çizelge 4.3 İşlem görmüş ve görmemiş karbon fiberler ile elde edilmiş mekanik özellikler

Örnek	Çekme Dayanımı (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Yük (N)
Karbon Fiber	1152±66	159±33	568±48
Grafen Oksit Kaplı Karbon Fiber	1199±98	173±16	579±47
Grafen Kaplı Karbon Fiber	1297±175	155±35	633±93

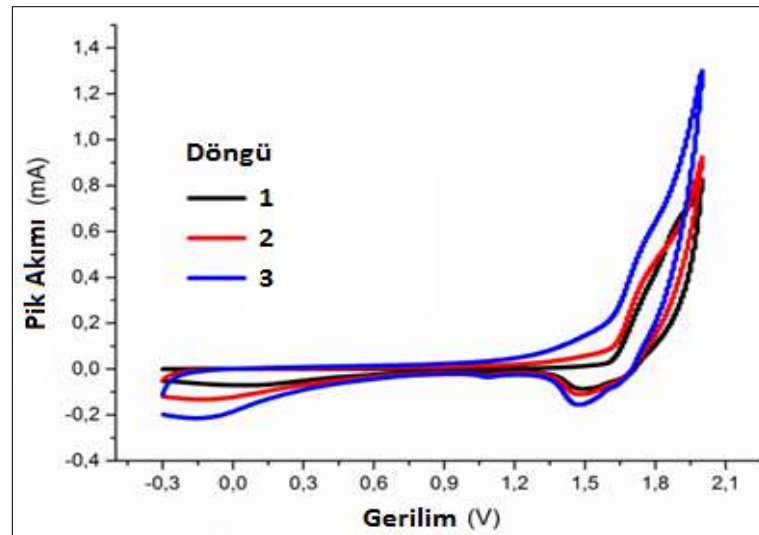
4.2 Grafit Temelli Elektrotların Modifikasyon Çalışmaları

Sıyırma voltametrisi düşük maliyet, kısa analiz süresi ve basitlik gibi özellikleri ile spektroskopik yöntemlere alternatiftir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve indüktif eşleşmiş plazma (ICP) yöntemleri yerinde analizler için uygun değildir. Ayrıca, bu cihazlar ile analizler uzun sürer ve yetkin personele ihtiyaç duyulmaktadır. Sıyırma voltametrisi yöntemlerinde analizler, çalışma elektrotunun analit ile etkileşiminden yararlanılarak yapılmaktadır. Bu elektrotların en büyük dezavantajları elektrotların tekrarlı analizlerde kullanılması durumunda yüzeyinde kalan kirliliklerin analiz

doğruluğunu etkilemesidir. Pek çok çalışmada yükseltgenen veya indirgenen türler elektrot yüzeyinde birikmekte, yüzeyde kalan türler elektrotun özelliklerini değiştirmektedir. Bu elektrotlara çeşitli temizleme işlemleri uygulanmasına rağmen bazen problemler yaşanmaktadır. Bu durum tek kullanımlık bazı modifiye elektrotlar ile yapılan ölçümlerin maliyetini önemli ölçüde arttırabilmektedir. Bu nedenlerle tez kapsamında ucuz, tek kullanımlık karbon temelli elektrotların ağır metal analizlerine hassas hale getirilmesi hedeflenmiştir.

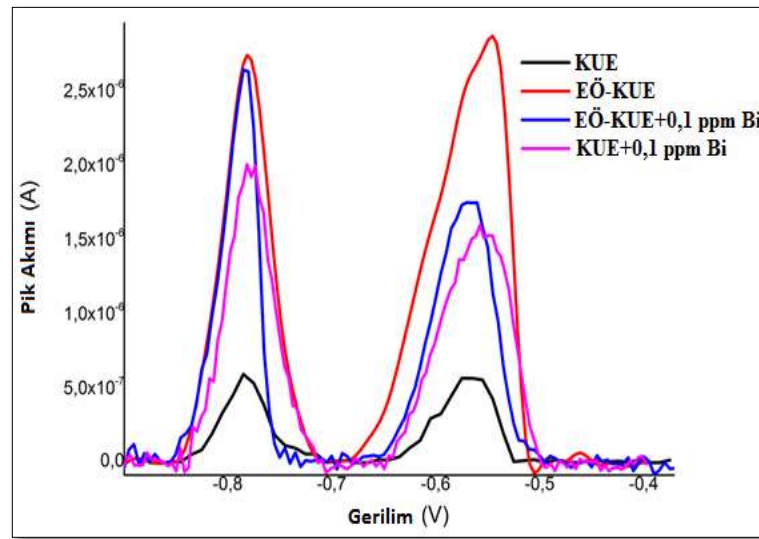
4.2.1 Pb^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının Tayini için Nanogözenekli Elektrot Geliştirilmesi

Tez çalışmalarında kalem ucu grafit elektrotlar kullanılmıştır. Öncelikle kalem ucu grafit elektrotlar 0,1 mol/L H_3PO_4 çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile 100 mV/s tarama hızı, -0,3 ile 2,0 V aralığında 3 döngü ile elektrokimyasal önışlemden geçirilerek nanogözenekli hale getirilmiştir. Yapılan işlem sırasında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.18’de görülmektedir. Artan döngü sayısı ile aşırı yükseltgenme bölgesinde akım artışı meydana geldiği görülmektedir. Bu durum elektron aktarımının daha kolay olduğunu ve artan döngü sayısı ile elektrotun iletkenliğinde artış meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.18 Kalem ucu grafit elektrotların 0,1 mol/L H_3PO_4 çözeltisi içerisinde 3 döngü ile 100 mv/s tarama hızında dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektrokimyasal önışlemden geçirilmesine ait dönüşümlü voltamogram

Elektrokimyasal önişlemden geçirilen kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 30 µg/L Pb²⁺ ve 30 µg/L Cd²⁺ içeren pH 4,5 asetat tampon çözeltisinin kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ölçümü yapılmıştır. Aynı ölçüm hiç işlem görmemiş kalem ucu grafit elektrot ile tekrarlanmıştır. Yapılan tüm ölçümler ortama Bi³⁺ iyonları ilave edilerek tekrarlanmıştır. Bu çalışmalarda bizmut film kaplayarak ölçüm gerçekleştirilmesinin temel sebebi yalın haldeki karbon esaslı elektrotun tekrarlanabilirliğinin düşük olmasıdır. Bizmut film kaplı elektrotlar ağır metallerin voltametrik tayininde metallerin yüksek çözünürlüğü nedeniyle yaygın olarak kullanılan film çeşitidir [71]. Elde edilen kare dalga anodik sıyırma voltamogramları Şekil 4.19’da görülmektedir.

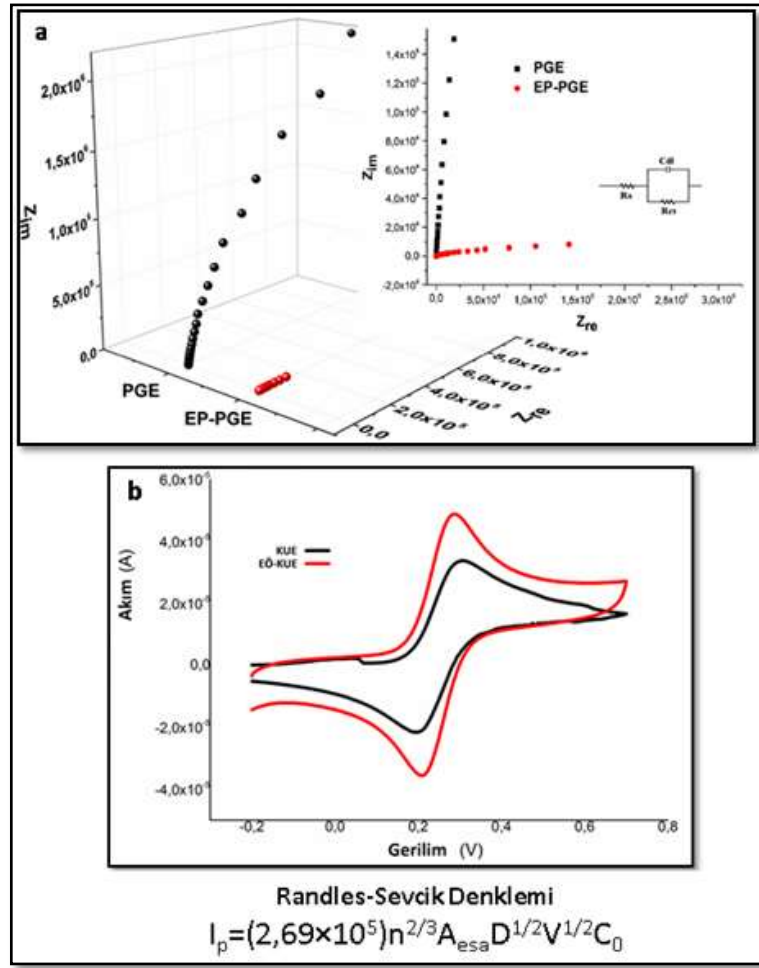


Şekil 4.19 Elektrokimyasal işlem görmüş ve görmemiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 30 µg/L Pb²⁺ ve 30 µg/L Cd²⁺ içeren pH 4,5 asetat tampon çözeltisi içerisinde alınan kare dalga anodik sıyırma voltamogramları

Elektrokimyasal önişlemden geçirilen kalem ucu grafit elektrot ile, işlem görmemiş kalem ucu grafit elektrot için alınan voltametrik sinyalden yaklaşık 5 kat daha yüksek sinyal elde edildiği görülmektedir. Bu durum, nanogözenekli kalem ucu grafit elektrot ile çok daha düşük tayin limitleri ile ağır metal analizi yapılabileceğinin önemli bir göstergesidir. Bu nedenlerle bundan sonraki çalışmalarda kalem ucu grafit elektrotların nanogözenekli hale getirilme basamaklarının sırası ile optimize edilmesine karar verilmiştir. Bu aşamada karbon temelli elektrotların metal adsorpsiyonunun genel olarak yüksek olduğu, bu nedenle ikinci bir film kaplama ihtiyacı duyulabileceği düşünülmüştür. Elektrokimyasal önişlemden geçirilmiş ve geçirilmemiş kalem ucu grafit

elektrotların yüzeyine in-situ Bi film kaplamak amacıyla destek elektrolit ortamına 0,1 mg/L Bi^{3+} eklenmiş ve aynı ölçümler tekrarlanmıştır. Voltamogramlar incelendiğinde işlem görmemiş kalem ucuna bizmut film kaplanmasının Cd^{2+} için yaklaşık 3,5 kat, Pb^{2+} için yaklaşık 2,5 kat yüksek pik akımı elde edilmesini sağladığı görülmüştür. Elektrokimyasal önışlemden geçirilmiş kalem ucu grafit elektrotun yüzeyine bizmut film kaplanması ile elde edilen pik akımının yalın haldeki kalem ucu grafit elektrotu ile elde edilen pik akımından Cd^{2+} için yaklaşık 5 kat, Pb^{2+} için yaklaşık 3,5 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Bi film kaplanan ve elektrokimyasal önışlemden geçirilen kalem ucu grafit elektrotun bizmut film kaplanmamış elektrokimyasal önışlemden geçirilen kalem ucu grafit elektrottan daha yüksek tekrarlanabilirliğe sahip olması nedeniyle, Pb^{2+} iyonu için ufak bir pik akımı kaybı ile nanogözenekli yapı üzerine Bi film kaplanmasına karar verilmiştir. Bu nedenlerle elektroanalitik optimizasyon basamağında Bi miktarı da gündeme gelecektir.

Elektrokimyasal önışlemin elektrot yüzeyinde aşınma meydana getirdiğı, aşınmanın yüzeydeki gözenekliliğı arttırdığı, artan yüzey alanının iletkenlik artışını desteklediğı düşünölmüştür. Bu düşünceleri desteklemek amacıyla elektroanalitik sinyallerin incelenmesi sonrasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Elektrokimyasal önışlemden geçirilmiş ve geçirilmemiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 0,1 mol/L H_2SO_4 destek elektroliti içerisinde üç elektrotlu sistemde çalışma elektrotu olarak 0,01-100000 Hz aralığında, 10 mV genliğinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.20a'da görölmektedir.

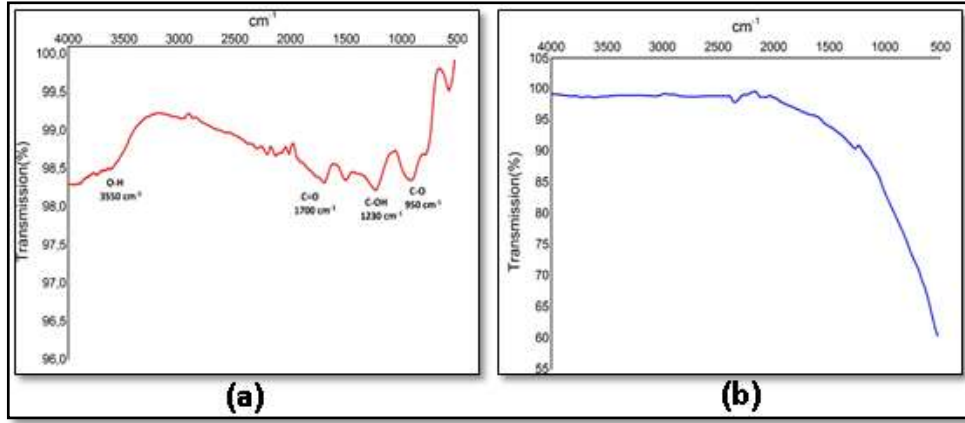


Şekil 4.20 (a) Elektrokimyasal empedans spektrumları. Kırmızı: Elektrokimyasal önişlemden geçirilmiş kalem ucu çalışma elektrotu, Siyah: kalem ucu grafit çalışma elektrotu (Destek elektrolit 0,1 mol/L H_2SO_4) ve (b) $K_4[Fe(CN)_6]$ kimyasalının işlem görmemiş ve nanogözenekli hale getirilmiş elektrotlar ile alınmış dönüşümlü voltamogramları ve Randles-Sevcik Denklemi

Her iki elektrotun yüksek frekans bölgesinde benzer davranışlar gösterdiği görülmektedir. Bu durumun temel sebebi çözelti direncinin elektrotun değiştirilmesi ile değişmemesidir. Fakat düşük frekans bölgesine gidildikçe önişlem görmüş kalem ucunun daha düşük çapta daire çizme eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bu durum önişlem görmüş kalem ucunun daha düşük şarj transfer direncine sahip olduğunu göstermektedir. Elektrot yüzeyinin elektrokimyasal önişlem sonrasında daha iletken bir hal aldığı elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri ile de görülmüştür. Bu durumun temel sebebinin işlem sonrasında elektrot yüzeyinde oluşan fonksiyonel

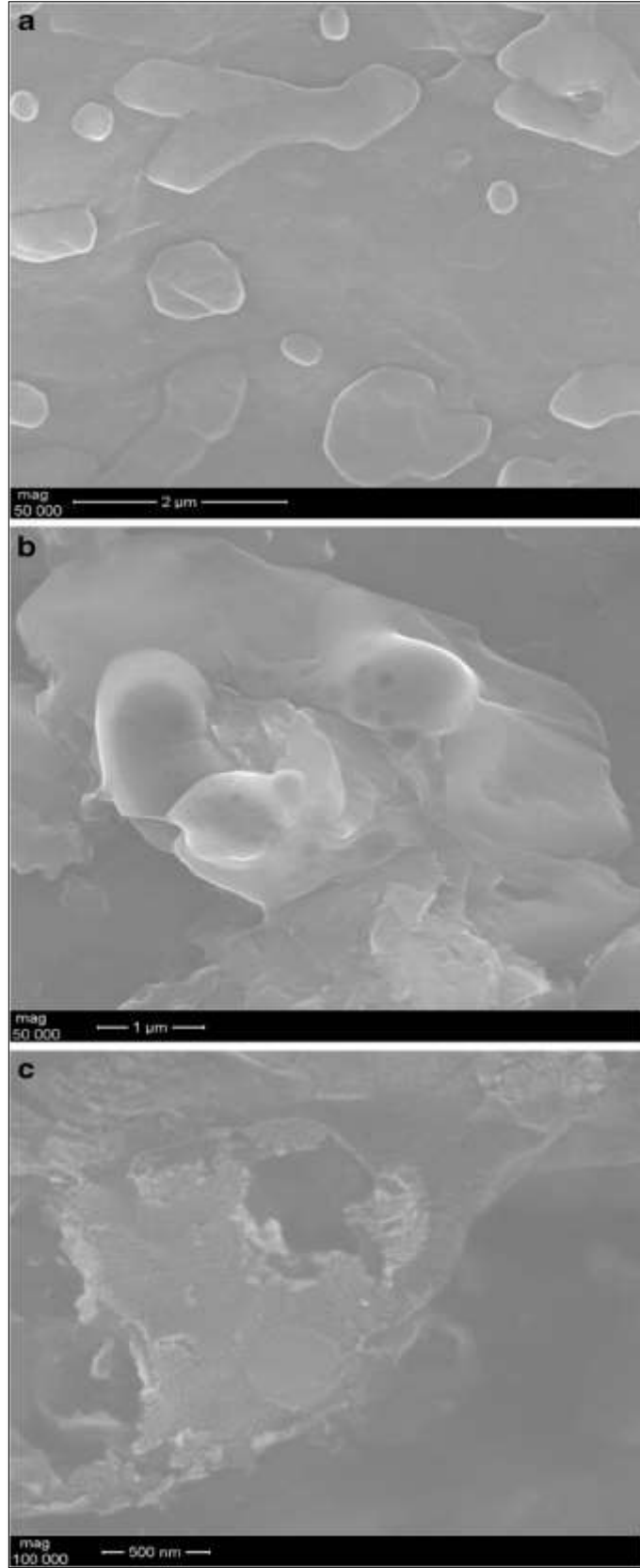
grupların oluşması ve elektrokimyasal aşındırma sonucunda yüzeyde gözeneklilik meydana gelmesi olduğu düşünülmektedir. Gözenekli yapının yüzey alanında artışa neden olacağı bilindiği için 1 mol/L KCl destek elektrolit varlığında $K_4[Fe(CN)_6]$ çözeltisinin dönüşümlü voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.20b’de görülmektedir. Voltamogramlardan elde edilen pik akımları ve Randles-Sevcik denkleminden yararlanılarak işlem görmemiş kalem ucu grafit elektrotun yüzey alanı $0,082 \text{ cm}^2$, nanogözenekli hale getirilen kalem ucu grafitin yüzey alanı ise $0,094 \text{ cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuç elektrokimyasal empedans spektrumları ile oldukça uyumludur. Yüzeyde oluşan fonksiyonel grupları belirlemek ve yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimleri incelemek için FT-IR ölçümleri yapılmıştır.

Elektrokimyasal önışlemin kalem ucu grafit yüzeyinde çeşitli fonksiyonel gruplar oluşumunu desteklediği düşünülmektedir. Bu fonksiyonel grupların varlığını belirlemek için elektrokimyasal önışlemden geçirilmiş ve geçirilmemiş kalem ucu grafit elektrotların FT-IR analizleri yapılmıştır. Bu kapsamda hazırlanan elektrot ATR modülüne yerleştirilmiş ve 4000 cm^{-1} ile 500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında FT-IR spektrumu alınmıştır. Elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.21’de görülmektedir. İşlem görmemiş kalem ucu grafit elektrotun beklenildiği gibi fonksiyonel gruba sahip olmadığı görülmektedir (Bk. Şekil 4.21b). Temel fonksiyonel gruplar; 3550 cm^{-1} dalga sayısında O-H gerilmesi, 1700 cm^{-1} ’de görülen C=O grubuna ait (COOH grubuna ait) titreşimi, 1230 cm^{-1} dalga sayısında görülen C-OH titreşimi, 1450 cm^{-1} ’de görülen O-H deformasyon titreşimi ve 950 cm^{-1} ’de görülen C-O gerilme titreşimidir (Bk. Şekil 4.21a). Elde edilen spektrumdan görüldüğü gibi elektrokimyasal önışlem sonucunda, kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C=O}$, $-\text{C-O}$, $-\text{C-OH}$ içeren fonksiyonel gruplar oluşmuştur.



Şekil 4.21 (a) Elektrokimyasal önişlemden geçirilmiş ve (b) Elektrokimyasal önişlemden geçirilmemiş kalem ucu grafitlere ait FT-IR spektrumları

Elektrokimyasal önişlem sonrasında meydana gelen morfolojik değışimleri incelemek için elektrokimyasal önişlemden geçirilmiş ve geçirilmemiş kalem ucu grafit elektrotların taramalı elektron mikroskop görüntüleri alınmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilerleyen bölümlerde bahsedilecek optimize edilmiş parametreler kullanılarak elektrokimyasal önişlemden geçirilmiş kalem ucu grafit elektrotlar ve işlem görmemiş kalem ucu grafit elektrotun taramalı elektron mikroskop görüntüleri alınmıştır. Elektrokimyasal işlem görmemiş kalem ucu grafitin düzgün bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Elektrokimyasal işlemden geçirilmiş kalem ucu grafitin yalın grafitten farklı yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir (Bk. Şekil 4.22). Elektrokimyasal önişlem sonucunda kırılmış ve hasarlanmış bir elektrot yüzeyi oluşmuştur. Grafit tabakaları kırılmış ve nanogözenekler oluşarak temel grafit morfolojisi değışmiştir. Grafit yüzeyindeki nanogözenekli yapı özellikle 100000x ile yapılan yakınlıştırmada rahatlıkla görülmektedir. Bu durum elektrokimyasal önişlemin grafit temelli elektrotların yüzey morfolojisini değıştirmek için oldukça etkili olduğunun kanıtıdır. Ortaya çıkan fonksiyonel nanogözenekli yapının farklı türler için daha seçici olduğu düşünülmektedir. Öte yandan, yüzeyde oluşan karbon parçacıklarının ve gözenekliliğin, kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde homojen olarak dağılmadığı görülmektedir. Yüzey morfolojisinde meydana gelen bu değışim çeşitli türlerin adsorpsiyon-desorpsiyon karakteristiğini değıştirdiği gibi parametrelerde yapılan ufak değışimler Pb^{2+} ve Cd^{2+} türlerine verilen akım cevap hassasiyetlerini de farklı yönlerde etkilediği, elektrot modifikasyon parametre çalışmalarında görülmüştür.



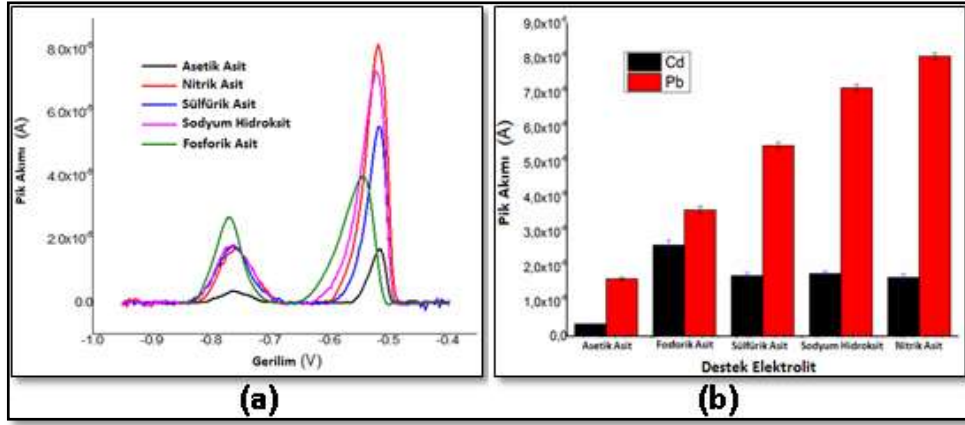
Şekil 4.22 (a) Elektrokimyasal önişlem öncesi, (b) ve (c) Elektrokimyasal önişlem sonrası alınmış taramalı elektron mikroskop görüntüleri

4.2.2 Elektrot Modifikasyon Parametrelerinin Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının Voltametrik Hassasiyetine Göre Optimize Edilmesi

Geliştirilecek elektrokimyasal modifikasyon yöntemine ait parametrelerin kullanılacak uygulama alanına uygun olacak şekilde optimize edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmalarda temel hedef, geliştirilecek nanogözenekli yapıyı Pb^{2+} ve Cd^{2+} ağır metallerinin analizlerine uygun hale getirmektir. Bu nedenlerle destek elektrolitin etkisi, dönüşümlü voltametri gerilim aralıklarının etkisi, tarama sayısı ve tarama hızı parametreleri ağır metallere verilen sinyallerin şiddetine göre optimize edilmiştir. Elektrot modifikasyon parametrelerini optimize etmek için her sensör üç kez hazırlanmış ve ölçümler bu ayrı üçer sensör üzerinden 3 tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır. Verilere ait standart sapmalar pik akımı çubuk grafiklerinde belirtilmiştir. Ağır metal tayini için yüksek hassasiyette bir sensör geliştirebilmek amacıyla optimize edilmesi gereken parametre sayısı sıradan bir yöntemle kıyasla oldukça fazladır (destek elektrolit türü ve derişimi, tarama hızı, gerilim aralıkları, döngü sayısı, önderiştirme gerilimi, önderiştirme süresi, Bi^{3+} derişimi, karıştırma hızı). Tüm parametreler sırayla optimize edilmiştir. Grafit modifikasyonu parametrelerinde yapılan değişimlerin performansa olan etkisinin numerik olarak değil, pratik olarak gözleendiği bir çalışmanın; bilime ve öğrenciye farklı bir perspektifte katkı sağlayacağı düşünülmüştür.

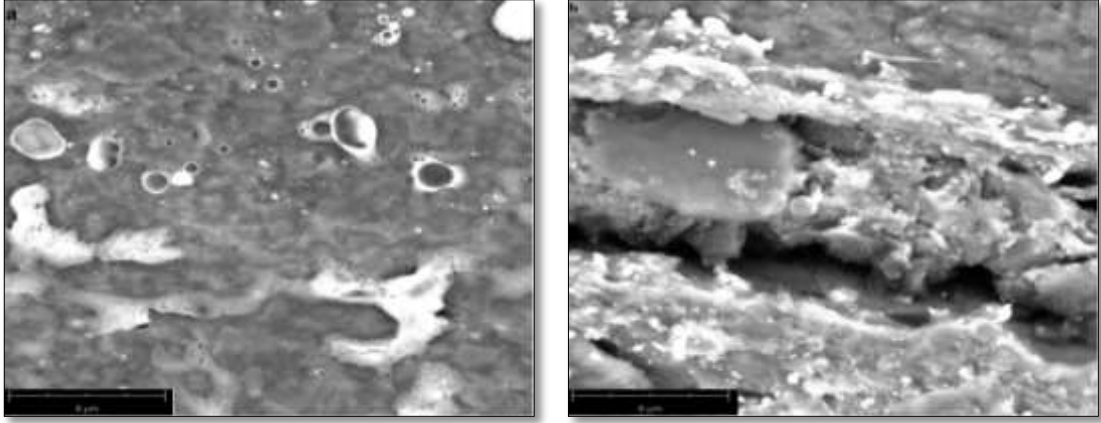
4.2.2.1 Destek Elektrolit Türünün Pb^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının Hassasiyetine Etkisinin İncelenmesi

Kalem ucu grafit elektrotları nanogözenekli hale getirmek amacı ile farklı türlerde asidik ve bazik destek elektrolitler kullanılmıştır. Bu kapsamda, kalem ucu grafit elektrotlar 0,1 mol/L H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH ve $NaOH$ çözeltileri kullanılarak, -0,3/2,0 V aralığında 3 döngü ile 100 mV/s tarama hızında elektrokimyasal önışlemeden geçirilmiştir. Bu elektrotlar kullanılarak 30 $\mu g/L$ Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren çözeltinin kare dalga anodik sıyırma voltametrisinden elde edilen voltamogramlar ve hesaplanan pik akımları çubuk grafikleri aşağıda görölmektedir (Bk. Şekil 4.23).



Şekil 4.23 30 µg/L Pb²⁺ ve Cd²⁺ içeren çözeltinin ölçülmesi ile elde edilmiş, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Voltamogramlardan elde edilen pik akımı çubuk grafikleri

Farklı destek elektrolitler ile elektrokimyasal önışlemden geçirilen kalem ucu grafit elektrotların performansları hem Pb hem de Cd metalleri için elde edilen sinyallere göre karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi sülfürik asit, sodyum hidroksit ve nitrik asit kullanılması ile Cd için elde edilen pik akımlarında çok büyük değişiklikler bulunmamasına rağmen Pb için elde edilen pik akımları oldukça yüksektir. Başka bir taraftan Cd için en yüksek voltametrik sinyal fosforik asit kullanılarak hazırlanan kalem ucu grafit elektrot ile elde edilmiştir. Bilindiği gibi toprak ve su gibi numunelerde genel olarak Cd miktarı Pb miktarından düşüktür. Bu iki ağır metalin eş zamanlı analizlerinin yapılması hedeflendiğinden dolayı Cd için en yüksek voltametrik sinyalin elde edildiği, Pb için de oldukça yüksek voltametrik sinyal elde edilen fosforik asit ile çalışılmasına karar verilmiştir. Daha önce yapılan FT-IR analizleri ile yüzeyde oksijen içeren çeşitli fonksiyonel grupların bulunduğu belirlenmişti. Bu fonksiyonel grupların miktarı kullanılan destek elektrolit türüne bağlı olarak değişmektedir [20]. Bu durum farklı destek elektrolitler kullanılarak hazırlanan kalem ucu grafit elektrotların farklı türlere olan eğilimlerinin, türlerin iyonik çaplarına bağlı olarak değişebileceğini göstermektedir. Hem Pb²⁺ hem de Cd²⁺ iyonları için farklı yönlerde değişimi tetikleyen destek elektrolitler kullanılarak elektrokimyasal önışlemden geçirilen kalem ucu grafit elektrotların taramalı elektron mikroskop görüntüleri alınmıştır (Bk. Şekil 4.24).



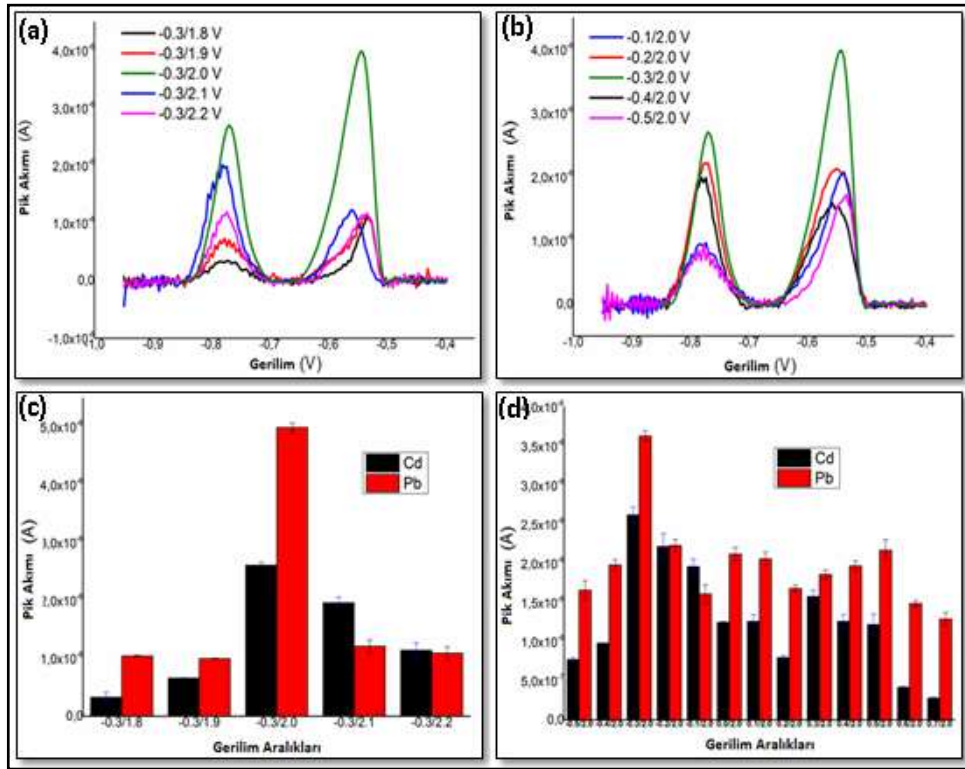
Şekil 4.24 Elektrokimyasal önişlemden geçirilmiş kalem ucu grafit elektrotlara ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri: (a) 0,1 mol/L H_3PO_4 , (b) 0,1 mol/L HNO_3

Taramalı elektron mikroskop görüntülerinden görüldüğü gibi HNO_3 kullanılması ile hazırlanan elektrokimyasal önişlem görmüş grafit elektrot daha gözenekli ve düzensiz bir yapıya sahiptir. Yüzey alanındaki artış Pb^{2+} iyonlarının analitik sinyalinde artışı desteklemiştir. Diğer bir taraftan, çok yüksek yüzey alanı ve negatif yüklü fonksiyonel gruplar Cd metalinin desorpsiyonunu önlemiş ve sıyırma basamağında meydana gelen Cd/Cd^{2+} yükseltgenme reaksiyonunu belirli bir ölçüde baskılamıştır. Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına ait bu farklılığın temel sebebinin farklı iyonik çaplara sahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan işlemler sonucunda, farklı iyonlara verilen analitik sinyallerin farklı yönlerde değişmesi, doktora tezi kapsamında bu şekilde açıklanmaktadır.

4.2.2.2 Dönüşümlü Voltametri Çalışma Aralıklarının Pb^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının Hassasiyetine Etkisinin İncelenmesi

Potansiyel çalışma aralığının elektrokimyasal önişlem performansına olan etkisini incelemek için farklı çalışma aralıklarında elektrokimyasal önişlem görmüş kalem ucu grafit elektrotlar, 0,1 mol/L H_3PO_4 çözeltisi içerisinde 100 mv/s tarama hızında 3 döngü ile hazırlanmıştır (-0.3/1.8V, -0.3/1.9V, -0.3/2.0V, -0.3/2.1V, -0.3/2.2V, 1.0/2.0V, 0.9/2.0 V, 0.8/2.0V, 0.7/2.0 V, 0.6/2.0V, 0.5/2.0V, 0.4/2.0V, 0.3/2.0V, 0.2/2.0V, 0.1/2.0V, -0.1/2.0V, -0.2/2.0V, -0.3/2.0V, -0.4/2.0 V, -0.5/2.0 V). Hazırlanan elektrotlar kullanılarak 30 $\mu g/L$ Cd^{2+} ve Pb^{2+} içeren pH 4,5 asetat tamponunun kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ölçümleri yapılmış ve elde edilen voltametrik sinyaller

karşılaştırılmıştır. Elde edilen voltamogramlar ve pik akımı çubuk grafikleri Şekil 4.25'te görülmektedir. Pozitif yönde yapılan tarama sırasında meydana gelen oksijen gaz çıkış reaksiyonu karbon temelli elektrot yüzeyinin modifikasyonunu ve morfolojik değişimini çalışılan aralığa bağlı olarak desteklemiştir. En yüksek pik akımı; -0,3 ve 2,0 V aralığında, dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektrokimyasal önışlemden geçirilen kalem ucu grafit ile elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki basamaklarda kalem ucu grafit elektrotlar -0,3 ile 2,0 V aralığında modifiye edilmiştir.

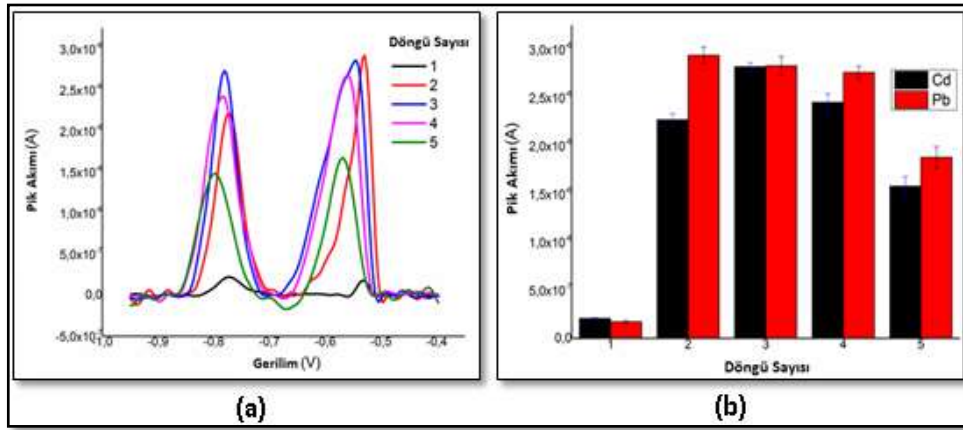


Şekil 4.25 Farklı gerilim aralıklarında dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal önışlemden geçirilmiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 30 µg/L Pb²⁺ ve Cd²⁺ içeren pH 4,5 asetat tamponunda yapılan ölçümlerle elde edilen, (a) ve (b) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (c) ve (d) Pik akımlarından yararlanılarak çizilen pik akımı çubuk grafikleri

4.2.2.3 Tarama Sayısı ve Hızının Pb²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarının Hassasiyetine Etkisinin İncelenmesi

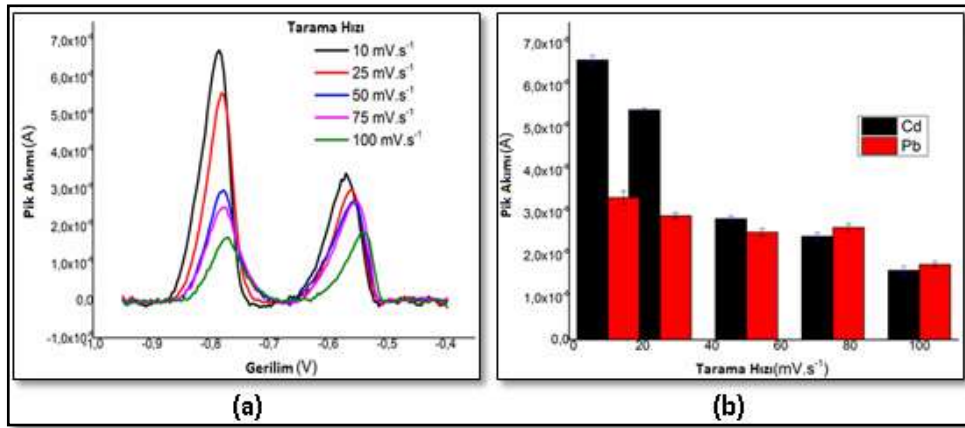
Elektrokimyasal önışlemden geçirmek için kullanılan dönüşümlü voltametri yöntemine ait tarama hızı ve döngü sayısı gibi parametreler bu basamakta optimize edilmiştir. Öncelikle, 0,1 mol/L H₃PO₄ içeren çözelti içerisinde, -0,3 V ile 2,0 V aralığında, 100 mV/s

tarama hızı ile farklı döngü sayılarında, kalem ucu grafit elektrotlar elektrokimyasal önişlemden geçirilmiştir. Hazırlanan bu grafit elektrotlar sırasıyla kullanılarak 30 µg/L Pb²⁺ ve Cd²⁺ içeren pH 4,5 asetat tampon ortamındaki çözeltinin kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen voltamogramlar ve pik akımı çubuk grafikleri Şekil 4.26’da görülmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde, Cd için maksimum pik akımının 3 döngü ile hazırlanan elektrot ile elde edildiği, Pb için ise 2 döngüde hazırlanan elektrot ile en yüksek pik akımına ulaşıldığı; ancak, Cd metali için düşük pik akımına neden olduğu görülmüştür. Bu nedenle elektrokimyasal önişlem basamağında 3 döngünün uygun olduğu görülmüş ve bundan sonraki tüm çalışmalarda bu döngü sayısında elektrot hazırlanmıştır.



Şekil 4.26 Farklı döngü sayılarında elektrokimyasal önişlemden geçirilerek nanogözenekli hale getirilmiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 30 µg/L Pb²⁺ ve Cd²⁺ için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Voltamogramlardan hesaplanan pik akımı çubuk grafikleri

Uygun döngü sayısının belirlenmesi sonrasında, uygun tarama hızını belirlemek amacıyla kalem ucu grafit elektrotlar 0,1 mol/L H₃PO₄ içerisinde, -0,3 V ile 2,0 V aralığında, 3 döngü ile 10, 25, 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızlarında elektrokimyasal önişlemden geçirilmiştir. Hazırlanan kalem ucu grafit elektrotlar sırasıyla kullanılarak 30 µg/L Pb²⁺ ve Cd²⁺ içeren pH 4,5 asetat tampon ortamındaki çözeltinin kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen kare dalga anodik sıyırma voltamogramları ve bu voltamogramlar kullanılarak hazırlanan pik akımı çubuk grafikleri Şekil 4.27’de görülmektedir.



Şekil 4.27 Farklı tarama hızları ile elektrokimyasal önışlemden geçirilerek nanogözenekli hale getirilmiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 30 µg/L Pb²⁺ ve Cd²⁺ için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Voltamogramlardan hesaplanan pik akımı çubuk grafikleri

Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde, artan tarama hızı ile pik akımının düştüğü görülmektedir. Optimum tarama hızı 10 mV/s belirlenmesine rağmen analiz sürelerini kısaltmak amacıyla oldukça yüksek pik akımları elde edilmiş olan 50 mV/s uygun tarama hızı olarak seçilmiştir. Bundan sonraki tüm çalışmalarda bu tarama hızı kullanılmıştır. Çok düşük tayin limitleri gerektiren uygulamalarda 10 mV/s, hatta 1 mV/s tarama hızı ile modifikasyon gündeme gelebilir. Bu yorumlar sonuç bölümünde ayrıntılandırılacaktır.

Uygun tarama hızı ve tarama sayısının belirlenmesi ile kalem ucu grafit elektrotların modifikasyonlarına ait tüm basamaklar optimize edilmiştir. Bu kapsamda Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının eşzamanlı analizlerinde kullanmak üzere geliştirilen nanogözenekli kalem ucu grafit elektrotların hazırlanması için kullanılan optimum elektrokimyasal önışlem parametreleri Çizelge 4.4'te görülmektedir.

Çizelge 4.4 Pb²⁺ ve Cd²⁺ eşzamanlı analizi için optimize edilmiş elektrokimyasal önışlem parametreleri

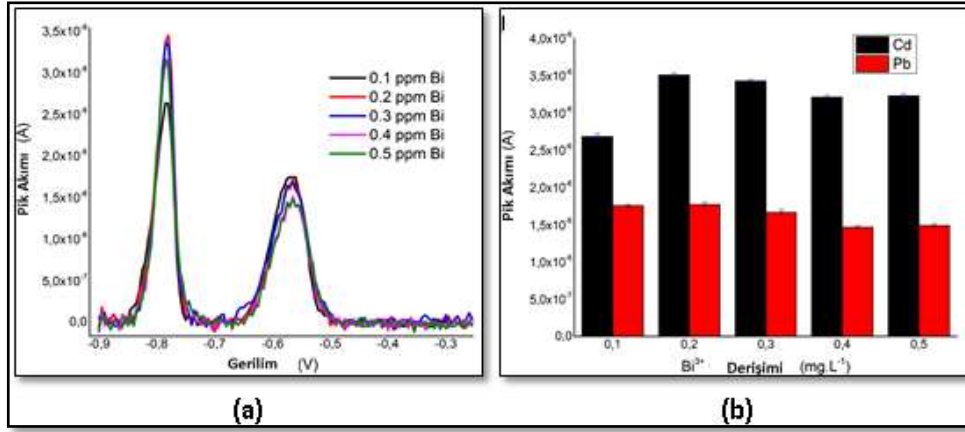
KUE Çapı	Destek Elektrolit Türü ve Derişimi	Gerilim Aralıkları(V)	Tarama hızı (mV/s)	Tarama sayısı
0,5	H ₃ PO ₄ , 0,1 mol/L	-0,3/2,0	50	3

4.2.3 Nanogözenekli Kalem Ucu Grafit Elektrotlar için Elektroanalitik Yöntem Parametrelerinin Optimize Edilmesi

Bir önceki çalışmalar ile kalem ucu grafit elektrotların nanogözenekli yapıya dönüştürülmesi ağır metallerin verdiği voltametrik sinyallere ve süre gibi önemli parametrelere göre optimize edilmiştir. Düşük tayin limitleri ile doğru analitik sonuçlar elde edebilmek için uygun elektroanalitik yöntemlerin geliştirilmesi çok önemlidir. Bu nedenlerle grafitin nanogözenekli hale getirilmesi için optimize edilmiş parametreler kullanılarak oldukça önemli sıyırma voltametri ölçüm parametrelerinden olan, Bi^{3+} miktarı, önderiştirme gerilimi, önderiştirme süresi ve karıştırma hızı parametreleri sırası ile optimize edilmiştir. Tüm optimizasyonların sonucunda Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını eşzamanlı ve hassas ölçebilecek elektroanalitik yöntem geliştirilmiştir.

4.2.3.1 Bi^{3+} Miktarının Optimizasyonu

Bi^{3+} iyonları nanogözenekli hale getirilmiş kalem ucu grafit elektrotların yüzeyine Bi film kaplamak için kullanılmıştır. Bilindiği üzere yüzeye kaplanan Bi film, karbon temelli elektrotların ağır metallere hassasiyetini önemli ölçüde arttırmaktadır. Bu nedenle karbon temelli elektrot yüzeyindeki Bi film kalınlığı oldukça önemli bir parametredir. Bu optimizasyon basamağında, Bi film kalınlığının Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının voltametrik sinyallerine olan etkileri incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda 0,10-0,50 mg/L derişiminde Bi^{3+} içeren pH 4,5 asetat tampon çözeltilerinde 30 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} ve 30 $\mu\text{g/L}$ Cd^{2+} iyonlarının kare dalga anodik sıyırma voltametri ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen pik akımlarından yararlanılarak uygun Bi^{3+} miktarı belirlenmiştir (Bk. Şekil 4.28).



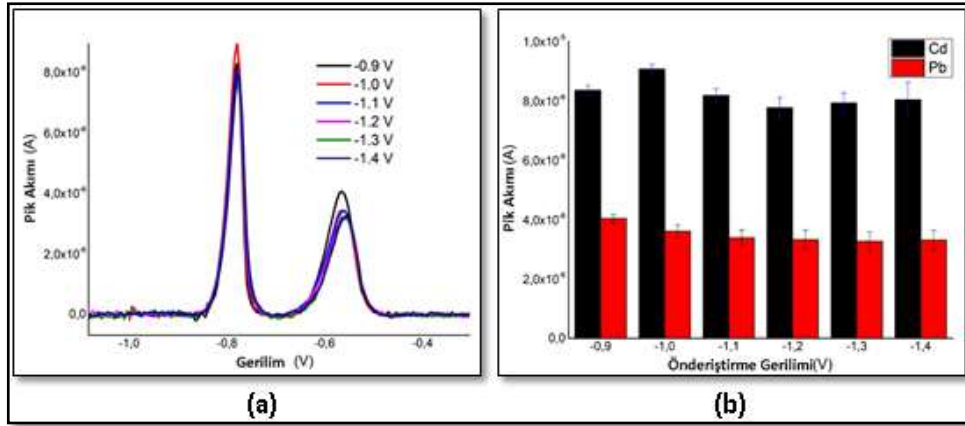
Şekil 4.28 Farklı miktarlarda Bi^{3+} bulunan, pH 4,5 asetat tampon ortamında $30 \mu\text{g/L}$ Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Bu voltamogramlar kullanılarak hazırlanan pik akımı çubuk grafikleri

Elde edilen kare dalga anodik sıyırma voltamogramları incelendiğinde pik potansiyellerinde bir kayma olmadığı ve çalışılan gerilim aralığında ek bir pik oluşmadığı görülmüştür. Elde edilen pik akımı çubuk grafikleri incelendiğinde standart sapmaların oldukça düşük olduğu görülmektedir. Daha önce yalın halde kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak yapılmış ölçümler ile kıyaslandığında oldukça düşük standart sapmalar elde edildiği görülmektedir. Bu durum hazırlanan nanogözenekli elektrotların Bi film kaplanması ile daha tekrarlanabilir ve kararlı hale getirilebildiğinin en önemli göstergesidir. Pik akımı çubuk grafiği (Şekil 4.28b) incelendiğinde, en yüksek pik akımının $0,20 \text{ mg/L}$ Bi miktarı ile elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle $0,20 \text{ mg/L}$ Bi^{3+} uygun miktar olarak belirlenmiş ve bundan sonraki tüm çalışmalarda bu miktarda Bi^{3+} kullanılmıştır.

4.2.3.2 Önderiştirme Geriliminin Optimize Edilmesi

Önderiştirme geriliminin etkisini incelemek amacıyla, optimize edilmiş parametreler ile hazırlanan nanogözenekli kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak $30 \mu\text{g/L}$ Pb^{2+} , Cd^{2+} ve $200 \mu\text{g/L}$ Bi^{3+} içeren pH 4,5 asetat tampon çözeltisinin $-0,9 \text{ V}$ ile $-1,4 \text{ V}$ aralığında farklı önderiştirme gerilimleri ile kare dalga anodik sıyırma voltametri analizi yapılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.29'da görülmektedir. Cd^{2+} iyonları için maksimum önderiştirme geriliminin $-1,0 \text{ V}$ 'ta, Pb^{2+} iyonları için $-0,9 \text{ V}$ 'ta elde edilmiştir. Negatif

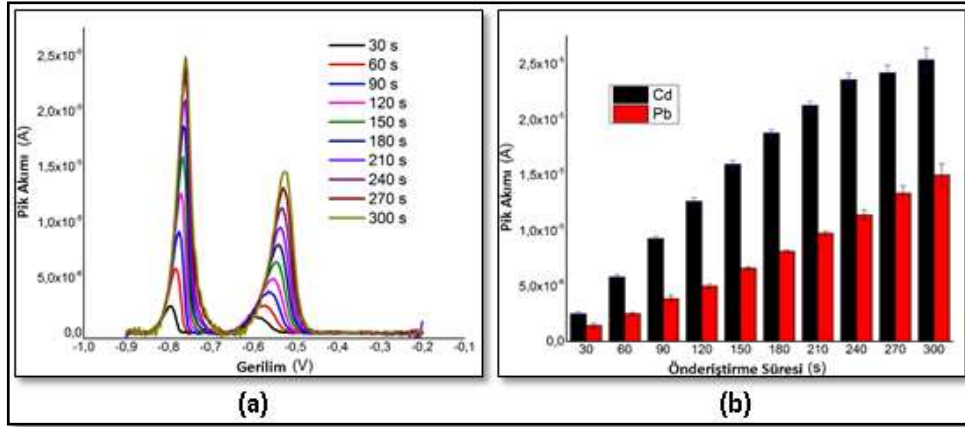
potansiyelde daha yüksek önderiştirme gerilimlerinin kullanılması ile Cd^{2+} iyonları için pik akımında artış meydana geldiği, fakat Pb^{2+} iyonlarının pik akımlarının düzenli olarak düştüğü görülmüştür. Ayrıca önderiştirme geriliminin artması, gerçek numune analizlerinde, ortamdaki kirlilik etkeni olabilecek türlerin elektrot yüzeyinde birikmesine neden olacağı bilinen bir gerçektir. Bu nedenle eşzamanlı analize uygun olacak şekilde, her iki tür için oldukça yüksek pik akımı elde edilmiş en düşük önderiştirme gerilimi seçilmiştir. Bu doğrultuda -0,9 V önderiştirme gerilimi optimum gerilim olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.29 Farklı önderiştirme gerilimlerinde, pH 4,5 asetat tampon ortamında 30 µg/L Pb^{2+} , Cd^{2+} ve 200 µg/L Bi^{3+} iyonları için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyrma voltamogramları, (b) Bu voltamogramlar kullanılarak hazırlanan pik akımı çubuk grafikleri

4.2.3.3 Önderiştirme Süresinin Optimize Edilmesi

Optimize edilmiş parametreler ile hazırlanan nanogözenekli kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 30 µg/L Pb^{2+} , Cd^{2+} ve 200 µg/L Bi^{3+} içeren pH 4,5 asetat tampon çözeltisinin, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 s sürelerinde önderiştirme işlemine tabi tutularak kare dalga anodik sıyrma voltametrisi ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen zemin düzeltmesi yapılmış voltamogramları ve voltamogramlardan yararlanılarak hesaplanan pik akımı çubuk grafikleri Şekil 4.30'da görülmektedir. Voltamogramlardan görüldüğü gibi artan önderiştirme süresinin pik akımlarında artışa neden olduğu görülmektedir. Ayrıca yüksek önderiştirme sürelerinin ölçümlerin tekrarlanabilirliğini düşürdüğü görülmektedir (Bk. Şekil 4.30b).



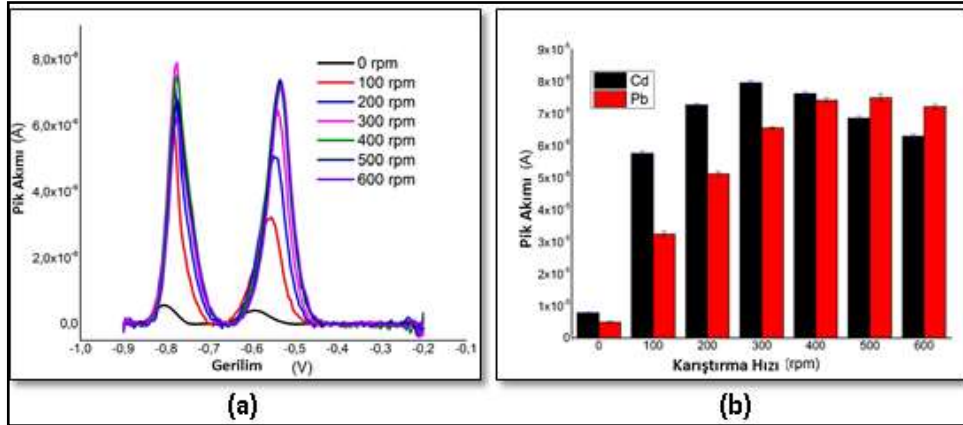
Şekil 4.30 Farklı önderiştirme sürelerinde, pH 4,5 asetat tampon ortamında 30 µg/L Pb²⁺, Cd²⁺ ve 200 µg/L Bi³⁺ iyonları için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Bu voltamogramlar kullanılarak hazırlanan pik akımı çubuk grafikleri

Artan önderiştirme sürelerinin ölçüm hassasiyetini arttıracığı bilinen bir gerçektir. Bunların yanı sıra artan önderiştirme süresi analiz sürelerinde de artışa neden olmaktadır. Bu nedenlerle, analizi yapılacak gerçek numune üzerinde yapılacak ilk ölçüm doğrultusunda önderiştirme süresinin belirlenmesi ve analizlerde kullanılmasına karar verilmiştir.

4.2.3.4 Uygun Karıştırma Hızının Belirlenmesi

Karıştırma hızı, önderiştirme sürecinde analit ile çalışma elektrotunun etkileşimini arttırarak analizin hassasiyetini yükseltmek için kullanılan bir diğer önemli parametredir. Karıştırma hızının Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının eşzamanlı analizlerine olan etkisini incelemek amacıyla 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600 karıştırma hızlarında kare dalga voltametri ölçümleri yapılmıştır. Optimize edilmiş parametreler ile hazırlanan nanogözenekli kalem ucu grafit elektrotlar kullanılarak 30 µg/L Pb²⁺, Cd²⁺ ve 200 µg/L Bi³⁺ içeren pH 4,5 asetat tampon çözeltisinin kare dalga anodik sıyırma voltametri ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen kare dalga anodik sıyırma voltamogramları ve voltamogramlardan hesaplanarak çizilmiş pik akımı çubuk grafikleri Şekil 4.31’de görülmektedir. Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde, karıştırmanın pik akımları üzerindeki olumlu etkisi görülmektedir. Artan karıştırma hızı konveksiyonunu arttırmış ve elektrotlar ile analitlerin etkileşimini arttırmıştır. Diğer bir taraftan, optimum

noktadan yüksek karıştırma hızlarının analit iyonlarını aşırı dağıtarak çalışma elektrotu ve analit iyonlarının etkileşimlerini sınırlandırmış, pik akımlarında düşmeye neden olmuştur. Cd^{2+} iyonları için maksimum pik akımının 300 rpm ve Pb^{2+} iyonları için 400 rpm’de elde edildiği görülmüştür. Birçok çevresel numunede Cd^{2+} iyonlarının daha düşük miktarlarda olduğu bilinmektedir. Bu nedenlerle Pb^{2+} iyonları için oldukça yüksek pik akımı elde edilmiş olan 400 rpm uygun karıştırma hızı olarak seçilmiştir.



Şekil 4.31 Farklı karıştırma hızlarında, pH 4,5 asetat tampon ortamında $30 \mu\text{g/L}$ Pb^{2+} , Cd^{2+} ve $200 \mu\text{g/L}$ Bi^{3+} iyonları için alınmış, (a) Zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları, (b) Bu voltamogramlar kullanılarak hazırlanan pik akımı çubuk grafikleri

Yapılan optimizasyon çalışmaları doğrultusunda uygun Bi^{3+} miktarı $200 \mu\text{g/L}$, önderiştirme gerilimi $-0,9 \text{ V}$ ve karıştırma hızının 300 rpm olmasına karar verilmiş ve bundan sonraki tüm çalışmalarda bu parametreler kullanılmıştır. Bundan sonraki aşamada girişim etkileri incelenmiş, nanogözenekli çalışma elektrotunun tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik testleri yapılmış, kalibrasyon çalışmaları yapılmış ve gerçek numune analizi ile validasyonu gerçekleştirilmiştir.

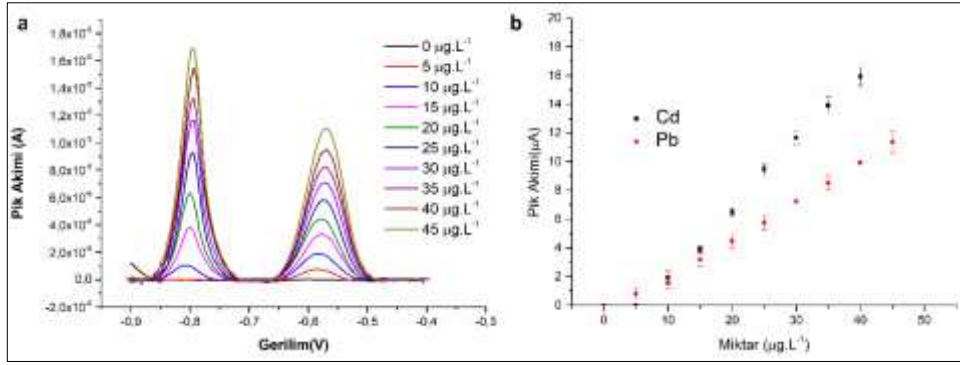
4.2.4 Girişim Etkilerinin İncelenmesi

Gerçek numune analizlerinde çeşitli türlerin neden olabileceği girişim etkilerinin belirlenmesi için çeşitli iyonların varlığında optimize edilmiş parametreler kullanılarak hazırlanan nanogözenekli çalışma elektrotu kullanılarak, yine optimize edilmiş elektroanalitik parametreler kullanılarak $30 \mu\text{g/L}$ Pb^{2+} , $30 \mu\text{g/L}$ Cd^{2+} ve $200 \mu\text{g/L}$ Bi^{3+} içeren pH 4,5 asetat tampon çözeltisinin kare dalga anodik sıyırma voltametrisi

ölçümleri yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NO_3^- , NH_4^+ , BO_3^- iyonları kullanılarak Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına olan girişim etkileri incelenmiştir. Cu^{2+} dışında hiçbir iyonun standart çözelti ortamında elde edilen elektroanalitik sinyalin %10'un üzerine çıkmadığı görülmüştür (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} iyonları iki kat, Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NO_3^- iyonları 100 kat ve BO_3^- iyonları 10 kat olacak şekilde girişim etkileri incelenmiştir. Su matrisinde ağır metal tayini hedeflendiği için belirtilen oranlarda interfere iyonları eklenmiştir). İki kat oranında Cu^{2+} varlığında Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının elektroanalitik sinyallerinin sırasıyla %63 ve %38 oranlarında düştüğü görülmüştür. Bu nedenle bakır varlığında girişim etkilerini önlemek amacıyla Cu^{2+} iyonlarının ferrosiyanürleri halinde çöktürülmesine karar verilmiştir.

4.2.5 Kalibrasyon ve Tayin Limiti

Optimize edilmiş parametreler ile hazırlanan nanogözenekli kalem ucu grafit elektrot ve uygun elektroanalitik parametreler kullanılarak kare dalga anodik sıyırma voltametri ölçümleri yapılmış ve hem Pb^{2+} hem de Cd^{2+} iyonu için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu kapsamda, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren pH 4,5 asetat tamponu (200 $\mu\text{g/L}$ Bi^{3+} varlığında) ortamında 120 s önderiştirme süresi ile -0,9 V geriliminde önderiştirilerek kare dalga anodik sıyırma voltametri ölçümleri yapılmıştır. Farklı miktarlarda Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren çözeltiler kullanılarak elde edilen voltamogramlar Şekil 4.32'de görülmektedir. Elde edilen kalibrasyon eğrileri doğrultusunda, Pb^{2+} için lineer aralığın 5-45 $\mu\text{g/L}$, Cd^{2+} iyonları için ise 10-40 $\mu\text{g/L}$ aralığında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.32 Nanogözenekli kalem ucu grafit elektrotlar ile (a) pH 4,5 asetat tampon (200 µg/L Bi³⁺ iyonları varlığında) ortamında farklı miktarlarda Pb²⁺ ve Cd²⁺ için alınmış, zemin düzeltmesi yapılmış kare dalga anodik sıyırma voltamogramları ve (b) Bu voltamogramlar kullanılarak elde edilmiş kalibrasyon eğrileri

Tayin limitini belirlemek amacıyla en küçük derişimdeki tekrarlanabilirlikten yararlanılmıştır. En küçük derişimin 3 tekrarlı ölçümü ile elde edilen standart sapma verileri kullanılmıştır. Tayin limitini (TL) belirlemek amacıyla: $TL=3SS/S$ formülünden yararlanılmıştır (formüldeki SS Standart sapma, S ise kalibrasyon doğrusunun eğimidir). Tayin limiti Pb²⁺ iyonları için 0,46, Cd²⁺ için ise 1,11 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen tayin limitleri Dünya Sağlık Örgütü'nün su numuneleri için belirttiği üst sınırlarından düşüktür (Pb²⁺ için 10 ppb ve Cd²⁺ için 3 ppb). Yüzde bağıl standart sapma Pb²⁺ için %2,76, Cd²⁺ için ise %2,85 olarak belirlenmiştir. Elde edilmiş tayin limitleri ve doğrusal çalışma aralıkları Çizelge 4.5'te görülmektedir.

Çizelge 4.5 Pb²⁺ ve Cd²⁺ analizi için elde edilmiş doğrusal çalışma aralıkları ve tayin limit verileri

	Doğrusal Çalışma Aralıkları (µg/L)	Tayin Limitleri (µg/L)	Denklem	R ²
Pb²⁺	5-45	0,46	$y=0,27x-0,86$	0,998
Cd²⁺	10-40	1,11	$y=0,48x-2,96$	0,997

4.2.6 Nanogözenekli Grafit Elektrotların Tekrarlanabilirlik ve Yeniden Üretilebilirliği

Nanogözenekli çalışma elektrotunun yeniden üretilebilirliklerini belirleyebilmek amacıyla optimize edilmiş koşullar altında 200 µg/L Bi³⁺ varlığında 30 µg/L Pb²⁺ ve

Cd^{2+} 'nın yine optimize edilmiş elektroanalitik parametreler doğrultusunda ölçümleri yapılmıştır. Hazırlanan çalışma elektrotları ile yapılan ölçümlere ait sonuçların bağıl standart sapmalarının %6'dan düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum geliştirilen çalışma fabrikasyon tekrarlanabilirliklerinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Elektroanalitik ölçüm sırasında eşzamanlı Bi elektrobiriktirme işleminin de yapıldığı çalışma elektrotlarının tekrarlanabilirliklerini belirlemek amacıyla, optimize edilmiş elektrot hazırlama ve elektroanalitik parametreler kullanılarak 10 tekrarlı kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ölçümleri yapılmıştır. Bu kapsamda tek bir çözelti, aynı nanogözenekli elektrot, aynı elektroanalitik yöntem ve aynı potansiyostat kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Son voltametrik ölçümde dahi ilk voltametrik ölçüme ait pik akımına oldukça yakın seviyede akım elde edildiği görülmüştür. Bu durum aynı elektrotun birçok ölçümde yüksek tekrarlanabilirlik ile kullanılabileceğini göstermektedir.

4.2.7 Gerçek Numune Analizi

Geliştirilen nanogözenekli grafit elektrot ve elektroanalitik yöntemin başarılı olup olmadığını belirlemek amacıyla sertifikalı referans numune analizi yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda TM-25.4 Canadian sertifikalı referans su numunesi kullanılmıştır. Bu kapsamda 5.0 mL sertifikalı referans su numunesi elektrokimyasal hücre içerisine alınmış, üzerine 1,0 mL pH 4,5 asetat tamponu eklenmiş ve deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Ag/AgCl referans elektrota karşı -0,9 V geriliminde, 120 saniye boyunca 300 rpm karıştırma yapılarak önderiştirme işlemi yapılmıştır. Çözelti 4 saniye dinlenmeye bırakıldıktan sonra -0,9 ile -0,4 V aralığında kare dalga gerilim taraması yapılarak önderiştirilmiş metallerin elektrot yüzeyinden sıyırılması sağlanmıştır. 3 tekrarlı ölçüm sonrasında destek elektrolit ortamına Pb^{2+} ve Cd^{2+} standart eklemesi yapılmış ve tekrarlı ölçümlere devam edilmiştir. Ölçümler sonucunda elde edilen pik akımlarından yararlanılarak kalibrasyon doğrusu oluşturulmuş ve sertifikalı referans su numunesi içerisindeki ağır metallerin miktarları hesaplanmıştır. Hazırlanan nanogözenekli çalışma elektrotunun gerçek numune üzerindeki performansına ait analitik veriler Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.6 Geliştirilen modifiye elektrot ve elektroanalitik yöntemin sertifikalı referans su numunesi üzerindeki analitik performansına ait analitik veriler

	Sertifika Değeri (µg/L)	Bağıl Standart Sapma (%)	Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisi (µg/L) ^a	Bağıl Standart Sapma (%)
Pb²⁺	27,0±2,4	8,7	27,7±0,2	0,7
Cd²⁺	23,5±1,8	7,7	23,1±0,9	3,9

a Ortalama seğır ± 3 tekrarlı ölçüme ait standart sapma. Voltametrik analizler standart ekleme kalibrasyon metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.8 Cu²⁺ ve Mn²⁺ Metallerinin Tayini için Nanogözenekli Elektrot Geliştirilmesi

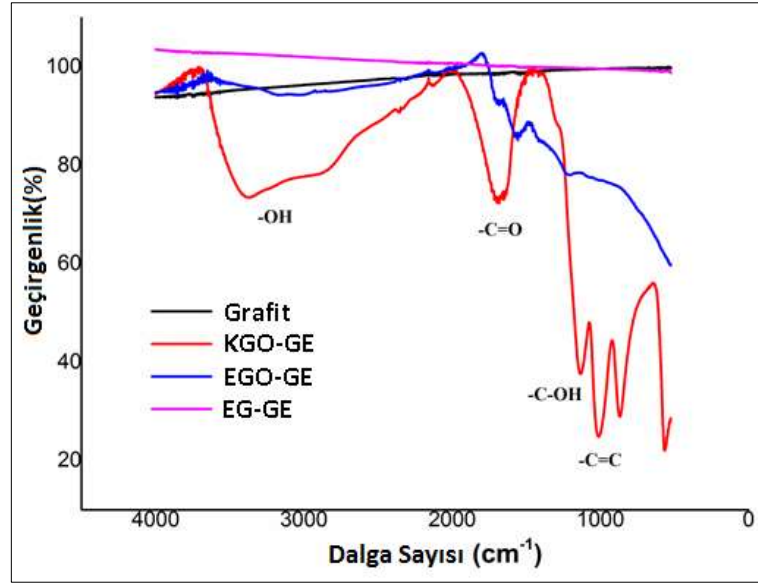
Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının eşzamanlı tayinlerini gerçekleştirmek amacıyla uygun elektrokimyasal sensör ve elektroanalitik yöntem geliştirildikten sonra farklı metallerin tayinleri için benzer çalışmalara devam edilmiştir. Mn²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının elektrokimyasal ölçüm hassasiyetini arttırmak için grafit elektrotların yüzeyi farklı yöntemler kullanılarak grafen ve grafen oksit nanomalzemeleri ile kaplanmıştır. Bu elektrotların metal iyon hassasiyetlerinin incelenmesi, literatürde ilk olma özelliği taşımaktadır. Ayrıca yapılan araştırmalar Cu²⁺ ve Mn²⁺ iyonlarının grafen türevi ile kaplanan elektrotlara verdiği cevap ilk kez bu çalışmalar kapsamında incelenmiştir.

Kimyasal yöntem kullanılarak grafen ve grafen oksit kaplı çalışma elektrotlarını hazırlamak için Hummers yönteminden yararlanılmıştır [9]. Grafit çubuk elektrotlar 30 mL derişik H₂SO₄/H₃PO₄ (9:1) içeren çözelti içerisine daldırılmıştır. Ardından ortama 1,32 g KMnO₄ eklenmiştir. 6 saat sonunda çözeltinin grafen oksit oluşumunu takiben koyu yeşile döndüğü görölmüştür. Aşırı KMnO₄'ü ortamdan uzaklaştırmak amacıyla H₂O₂ eklenmiştir. Çözelti soğuduktan sonra 10 mL HCl ve 30 mL deiyonize su eklenmiştir [6, 9, 11]. Kimyasal yöntem kullanılarak grafen oksit kaplı grafit elektrotlar bu şekilde hazırlanmış olup, kurutma işlemi 75 °C'de 24 saat boyunca etüv içerisinde bekletilerek yapılmıştır. Bu elektrotlardan bazıları elektrokimyasal analizlerde kullanılmak üzere ayrılırken, bazıları L-askorbik asit ile indirgenmiş, böylece indirgenmiş grafen oksit kaplı grafit elektrotlar da hazırlanmıştır.

Mikrodalga yöntemi kullanılarak grafen kaplı grafit elektrotlar hazırlanmıştır [14]. Bu amaç doğrultusunda grafit elektrotlar teflon kap içerisine yerleştirilmiş ve 2 dakika boyunca mikrodalga radyasyona maruz bırakılmıştır. Hazırlanan elektrotlar 75 °C’de 24 saat bekletilmiştir.

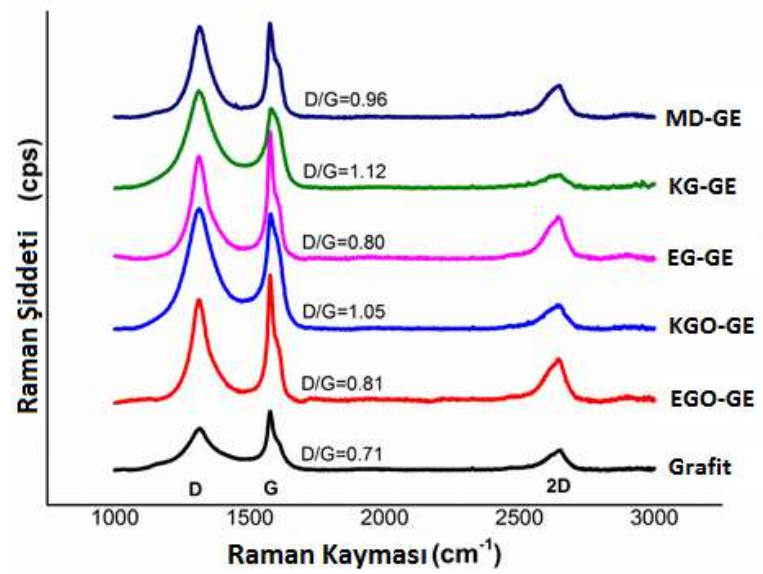
Elektrokimyasal yöntemler kullanılarak grafen ve grafen oksit kaplanmış grafit elektrotlar hazırlanmıştır. Grafen kaplı grafit elektrot hazırlamak amacıyla dönüşümlü voltametri yönteminden yararlanılmıştır [23]. Çalışma elektrotuna 1 mol/L NaOH varlığında -0,9 V ile 2 V aralığında 3 döngü 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri uygulanmıştır. Hazırlanan grafen kaplı elektrotlar yıkandıktan sonra 75 °C’de 24 saat bekletilmiştir. Grafit elektrotları grafen oksit tabakaları ile kaplamak için grafit elektrota 30 saniye boyunca 2 V gerilim uygulanmıştır. Hazırlanan elektrot HCl ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra 75 °C’de 24 saat etüvde bekletilmiştir. Elektrotların karakterizasyonları Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan nanomalzeme kaplama işlemi sonrasında grafit elektrot morfolojisinde meydana gelen değişim, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir.

Hazırlanan elektrotlar için elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.33’te görülmektedir. Bilindiği üzere grafit yapısında fonksiyonel grup bulunmamaktadır. Bu nedenle FT-IR spektrumu herhangi bir pik vermemektedir. Fakat hangi yöntem olursa olsun grafen oksit ile kaplama yapıldığında FT-IR spektrumlarında pikler meydana geldiği görülmüştür. Bu durumun nedeni elektrot yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların meydana gelmesidir. Spektrumlardan gözlenen temel fonksiyonel gruplar: 3440 cm^{-1} ’de O-H gerilme piki, 1730 cm^{-1} ’de COOH’a ait C=O piki, yaklaşık 1150 cm^{-1} ’de C-OH gerilme titreşimi ve 1050 cm^{-1} ’de alkoksi -C=C gerilme titreşimidir [23, 58]. Yapılan kimyasal veya elektrokimyasal indirgeme işlemi sonrasında grafen oksit fonksiyonel gruplarına ait piklerin kaybolduğu görülmüştür. Bu durum grafen oksitin grafene indirgenmesinden kaynaklı olup grafen hazırlama işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.



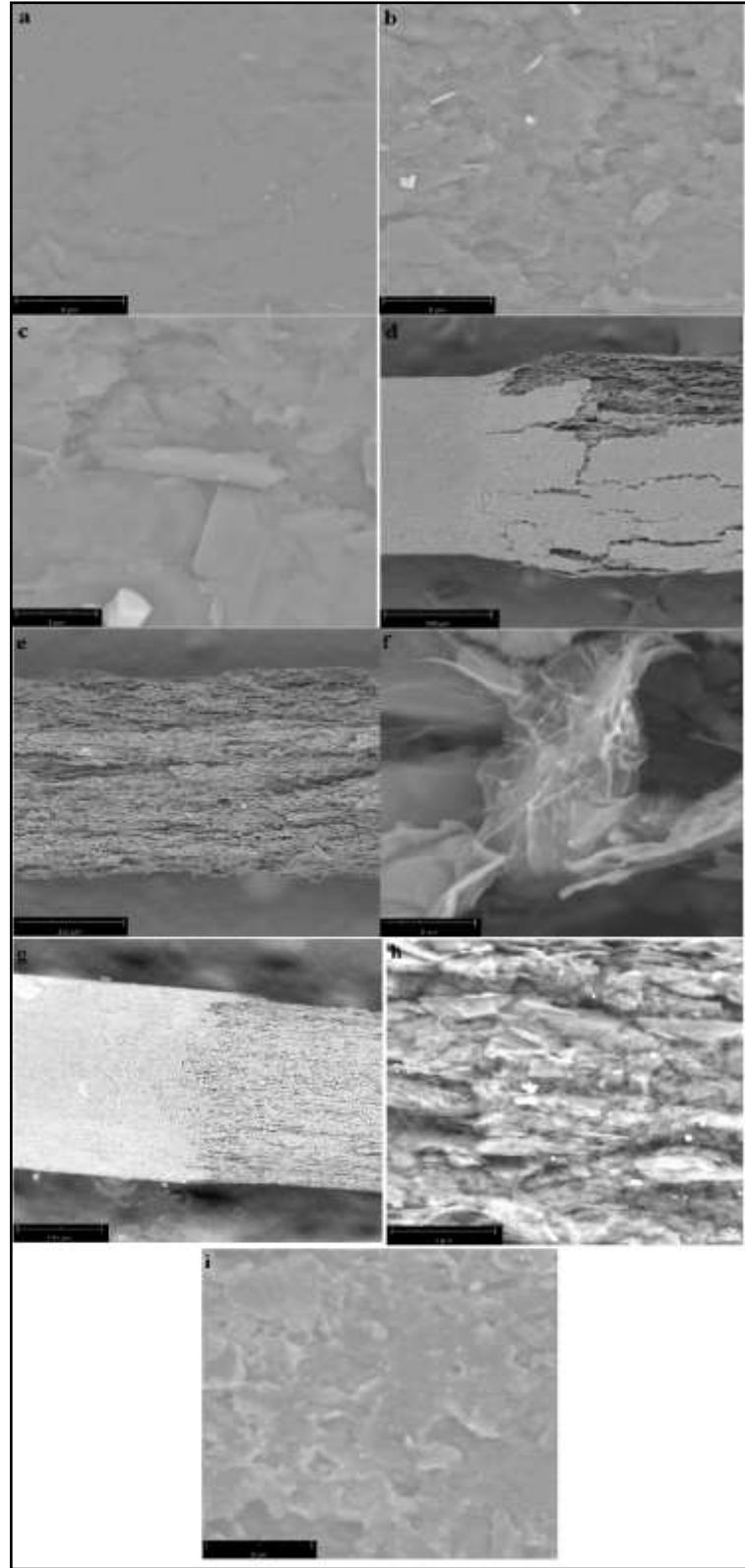
Şekil 4.33 Yapılan modifikasyon işlemleri öncesi ve sonrasında elektrotlar için alınmış FT-IR spektrumları

Yapılan kimyasal, elektrokimyasal veya mikrodalga işlemi sonrasında elektrot yüzeyinde meydana gelen yapı değişimini incelemek amacıyla Raman spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.34). Spektrumlar incelendiğinde, 2 adet temel pikin meydana geldiği görülmüştür. Bu pikler yaklaşık 1609 cm^{-1} 'de meydana gelen G ve 1306 cm^{-1} 'de meydana gelen D bantları olarak bilinmektedir. Raman spektrumlarında üçüncü bir pik (2D) grafen ve grafen oksitin farklı düzlem titreşimlerinden kaynaklı olarak meydana gelmiştir. 2D bantı grafen ve grafen oksit kaplanması ile hafifçe daha düşük dalga sayısına kaymıştır. Elektrokimyasal olarak grafen kaplanmış grafit elektrot (EG-GE), elektrokimyasal yöntemle grafen oksit kaplanmış grafit elektrot (EGO-GE), mikrodalga yöntemi ile grafen kaplanmış grafit elektrot (MDG-GE), kimyasal yöntemle grafen oksit kaplanmış grafit elektrot (KGO-GE) ve kimyasal yöntemle grafen kaplanmış grafit elektrot (KG-GE) kullanılmasıyla 2D bandı sırasıyla 2652 , 2644 , 2644 , 2644 , 2638 ve 2651 cm^{-1} civarında meydana gelmiştir. Bilindiği üzere D ve G bantlarının oranları grafitleşme derecesini belirlemektedir. Şekil 4.34'te görüldüğü gibi modifiye edilmiş elektrotların D/G oranları hiç işlem görmemiş grafit elektrotunkinden yüksektir.



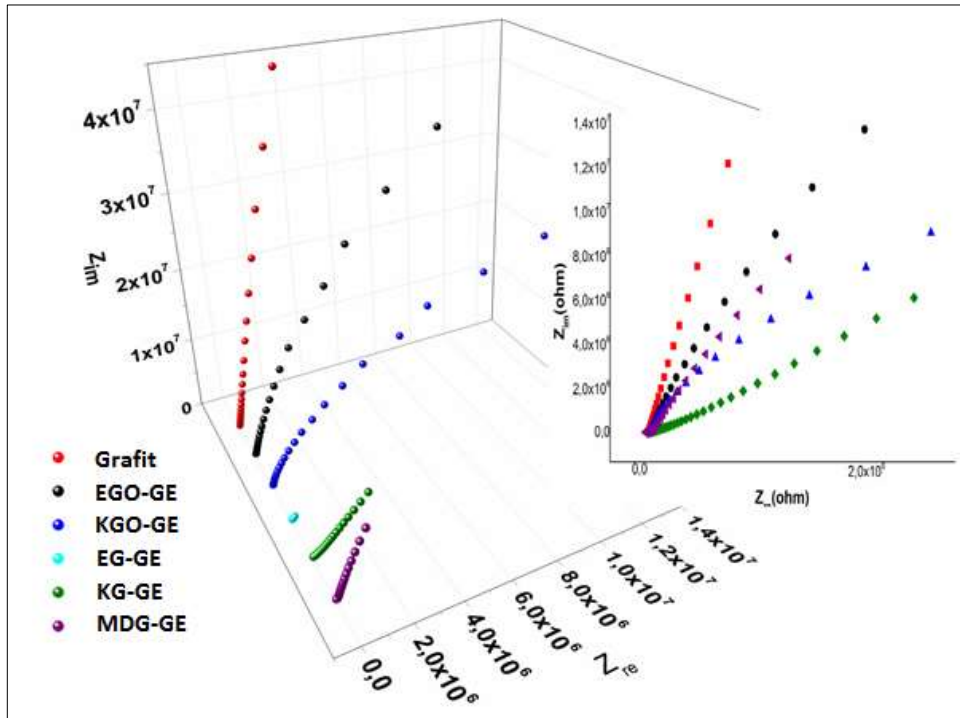
Şekil 4.34 Yapılan modifikasyon işlemleri öncesi ve sonrasında elektrotlar için alınmış Raman spektrumları

Yapılan nanomalzeme kaplama işlemleri sonucunda grafit elektrotların yüzeyinde nasıl bir değişim meydana geldiğini görmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde işlemler sonrasında elde edilen elektrot yüzeyinin başlangıçtaki grafit yüzeyinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Şekil 4.35a'da görüldüğü gibi grafit yüzeyi oldukça pürüzsüz ve düzdür. Grafen oksit kaplamak üzere elektroliz uygulanmasıyla yüzeyde tabakaların oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.35b ve Şekil 4.35c). Bu tabakaların grafen oksit tabakaları olduğu FT-IR ölçümleri ile desteklenmiştir. Kimyasal yöntem ile grafen oksit kaplandığında ise elektrot yüzeyinde derin kırıkların meydana geldiği, aşındırılan tarafın çapının oldukça genişlediği görülmüştür (Şekil 4.35d). Yapılan kimyasal indirgeme işlemi sonucunda elektrot yüzeyinde grafen tabakalarının oluşumu görülmüştür (Şekil 4.35e ve Şekil 4.35f). Benzer şekilde Şekil 4.35g ve Şekil 4.35h'de dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak yüzeyi yükseltgenen ve indirgenen grafit elektrotlar görülmektedir. Dönüşümlü voltametri yönteminin kullanılmasıyla yüzeyde grafen tabakalarının meydana geldiği görülmektedir. Son olarak mikrodalga radyasyonunun grafit elektrot yüzeyinde grafen tabaka oluşturduğu Şekil 4.35i'de görülmektedir.



Şekil 4.35 Yapılan modifikasyon işlemleri öncesi ve sonrasında elektrotlar için alınmış SEM görüntüleri (a) Grafit (8 μ m skala), (b) EGO-GE (8 μ m skala), (c) EGO-GE (3 μ m skala), (d) KGO-GE (300 μ m skala), (e) KG-GE (300 μ m skala), (f) KG-GE (5 μ m skala), (g) EG-GE (200 μ m skala), (h) EG-GE (8 μ m skala), (i) MDG-GE (8 μ m skala)

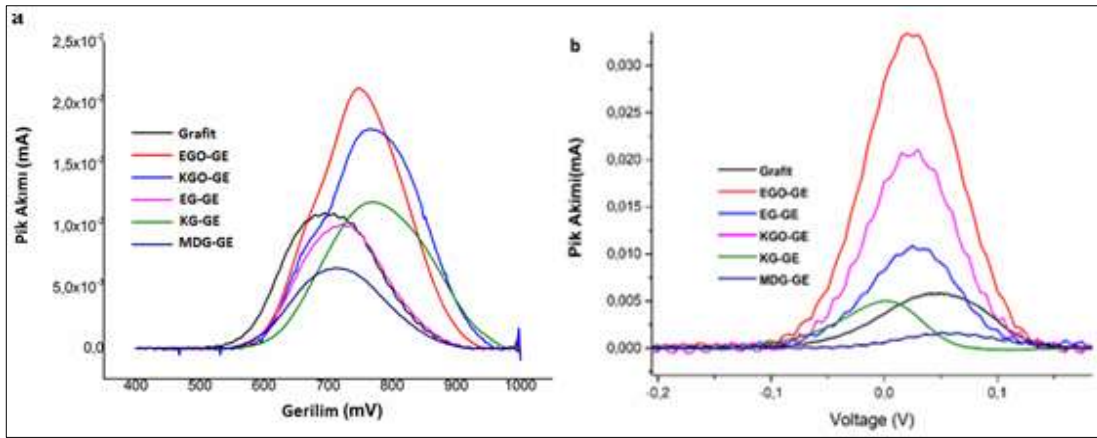
Nanomalzemeler ile modifiye edilen elektrotların elektron transfer becerilerini kıyaslayabilmek amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.36'da görülmektedir. Tüm empedans spektroskopisi ölçümlerinde bir yarım daire oluştuğu görülmüştür. Ölçümler 100000 Hz ile 0,1 Hz frekans aralığında 10 mV şiddetinde genlik ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde çözelti direncinin tüm ölçümlerde aynı olduğu, en düşük şarj transfer direncinin ise elektrokimyasal ve kimyasal yöntemler ile grafen kaplanan elektrotlarda meydana geldiği görülmüştür. Grafen oksit ile kaplanan grafit elektrotların şarj transfer dirençlerinin ise grafen kaplı elektrotlara göre yüksek grafit elektrota kıyasla düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.36 Farklı grafen ve grafen oksit kaplı elektrotlar kullanılarak elde edilmiş Elektrokimyasal Empedans Spektrumları

Başlangıçta gerçekleştirilmiş öndeneme çalışmaları ve literatürden belirlenen yöntemler doğrultusunda Mn^{2+} analizi yapabilmek amacıyla katodik sıyırma voltametrisi, Cu^{2+} analizlerini gerçekleştirmek amacıyla anodik sıyırma voltametri yöntemi ile çalışılmaya karar verilmiştir [67, 76]. Grafit temelli elektrotlar kimyasal, elektrokimyasal ve mikrodalga yöntemlerinden yararlanılarak grafen/ grafen oksit ile kaplanmıştır. Yapılan kaplama ile elektrotlar nanogözenekli ve fonksiyonel hale

getirilmiştir. Hazırlanan çalışma elektrotlarının Mn^{2+} hassasiyetleri kare dalga katodik sıyırma voltametrisi (pH 4,5 asetat tampon ortamı, 100 ppb Mn^{2+} varlığında), Cu^{2+} hassasiyeti ise kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (0,01 mol/L HNO_3 ortamında, 100 ppb Cu^{2+} varlığında) yöntemi ile ayrı ayrı incelenmiştir. Mn^{2+} ölçümlerinde 1 V geriliminde 120 saniye boyunca önderiştirme yapılmıştır. Elde edilen kare dalga katodik sıyırma voltamogramları Şekil 4.37a'da görülmektedir. Cu^{2+} ölçümlerinde -0,9 V geriliminde 120 saniye boyunca önderiştirme yapılmıştır. Ölçümler ile elde edilen kare dalga anodik sıyırma voltamogramları Şekil 4.37b'de görülmektedir.



Şekil 4.37 Nanomalzemeler ile kaplanmış grafit elektrotlar kullanılarak elde edilen (a) 100 ppb Mn^{2+} voltamogramları ve (b) 100 ppb Cu^{2+} voltamogramları

Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde her iki iyon için de maksimum pik akımlarının elektrokimyasal yöntem ile grafen oksit kaplanan grafit elektrotlar ile elde edildiği görülmüştür. Benzer şekilde bu sonuç ile uyumlu olacak şekilde kimyasal yöntem ile grafen oksit kaplanan grafit elektrotların da Mn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına karşı yüksek hassasiyet gösterdiği görülmüştür. Grafen ile kaplanan grafit elektrotların hassasiyeti genel olarak düşük olmuştur. Bu durumun temel sebebinin grafen yüzeyinde herhangi bir fonksiyonel grup bulunmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Grafen oksit kaplı grafit yüzeyinde $-OH$ ve $-COOH$ gibi çözelti ortamında negatif yüklü fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bu fonksiyonel grupların, çalışma elektrotunun çözelti ortamındaki pozitif yüklü iyonlar ile etkileşimini arttırdığı düşünülmektedir. Bunların yanı sıra grafen oksit kaplanan grafit yüzeyinin çatladığı ve grafen oksit tabakalarının oluştuğu görülmüştür. Bu durum çalışma elektrotunun

elektroaktif yüzey alanını arttırmakta ve Mn^{2+} , Cu^{2+} iyonlarına karşı elde edilen pik akımlarında artış meydana getirmektedir. Kimyasal yöntemle hazırlanan grafen oksit kaplı grafit elektrot kullanıldığında da yalın haldeki grafitte kıyasla yüksek pik akımları elde edilmiştir. Bu nedenlerle bundan sonraki süreçte Mn^{2+} ve Cu^{2+} analizleri için elektrokimyasal yöntem kullanılarak hazırlanan grafen oksit kaplı grafit elektrotlarının kullanılmasına karar verilmiştir.

4.3 Mn^{2+} ve Cu^{2+} Tayinleri için Grafen Oksit Kaplama Parametrelerinin Optimizasyonu

Bundan sonraki çalışmalarında elektrot geliştirme ve elektroanalitik yöntem parametreleri sırası ile optimize edilmiştir (iki metal için farklı yöntem ve farklı elektrot geliştirilmiştir). Bu amaç doğrultusunda öncelikle modifikasyon elektroliti, elektrolitin derişimi, modifikasyon gerilimi ve modifikasyon süresi parametreleri sırasıyla optimize edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen uygun elektrot modifikasyon parametreleri Çizelge 4.7’de görölmektedir.

Çizelge 4.7 Mn^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için optimize edilmiş elektrot modifikasyon parametreleri

	Uygun Nanomalzeme Kaplanmış Çalışma Elektrotu	Modifikasyon İşleminde Kullanılan Elektrolit	Elektrolit Derişimi (mol/L)	Gerilim (V)	Modifikasyon Süresi (s)
Mn^{2+}	Elektrokimyasal yöntem ile grafen oksit kaplanmış grafit elektrot	NaOH	1	2	60
Cu^{2+}	Elektrokimyasal yöntem ile grafen oksit kaplanmış grafit elektrot	NaOH	0,5	1,5	15

4.4 Elektroanalitik Yöntemlere Ait Parametrelerinin Optimizasyonları (Mn^{2+} ve Cu^{2+})

Elektrokimyasal yöntemle grafen oksit hazırlama parametreleri optimize edildikten sonra Mn^{2+} tayininde kullanılacak katodik sıyırma voltametrisi, Cu^{2+} tayininde kullanılacak anodik sıyırma voltametrisi parametreleri sırasıyla belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda uygun önderiştirme gerilimleri, uygun önderiştirme süreleri ve uygun

karıştırma hızları optimize edilmiştir. Farklı metal iyonları için belirlenmiş uygun elektroanalitik yöntem parametreleri Çizelge 4.8’de görülmektedir.

Çizelge 4.8 Mn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının elektrokimyasal tayini için optimize edilmiş elektroanalitik yöntem parametreleri

	Sıyırma Yöntemi (*1)	Sıyırma Modu	Uygun Destek Elektrolit (*1)	Uygun Önderiştirme Gerilimi (V)	Uygun Önderiştirme Süresi (s)	Uygun Karıştırma Hızı (rpm)
Mn^{2+}	KSV(*1)	KDV(*3)	pH 4,5 Asetat Tamponu	1	120	400
Cu^{2+}	ASV(*2)	KDV(*3)	0,01 mol/L HNO_3	-0,8 (Hg film kaplanarak)	NG.(*4)	400

(*1) Katodik Sıyırma Voltametrisi, (*2) Anodik Sıyırma Voltametrisi, (*3) Kare Dalga Voltametrisi (*4) Numuneden alınan ilk elektroanalitik cevaba bağlı olarak karar verilecektir. Düşük miktarda Cu^{2+} içeren numunelerde yüksek, yüksek miktarda Cu^{2+} içeren numunelerde düşük önderiştirme süresi kullanılacaktır. Analitik veriler 120 saniye önderiştirme süresi kullanılarak belirlenmiştir.

4.5 Validasyon Çalışmaları (Mn^{2+} ve Cu^{2+})

Uygun modifikasyon ve uygun elektroanalitik yöntem parametrelerinin belirlenmesi sonrasında daha önce yapılmış çalışmalarda olduğu gibi her iki metal için girişim etkileri incelenmiş, kalibrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş, geliştirilen elektrotların tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik parametreleri incelenmiş ve gerçek numune analizleri yapılmıştır. Su matriksinin simüle edildiği çalışmalarında herhangi bir girişim etkisi ile karşılaşılmamıştır. Elde edilen analitik parametreler Çizelge 4.9’da görülmektedir. Bu tez kapsamında geliştirilen modifiye edilmiş elektrot ve analitik yöntemin sertifikalı referans su numunesi ile analiz sonuçları ise Çizelge 4.10’da yer almaktadır.

Çizelge 4.9 Mn^{2+} ve Cu^{2+} analizi için elde edilmiş doğrusal çalışma aralıkları ve tayin limit verileri

	Doğrusal Çalışma Aralıkları ($\mu g/L$)	Tayin Limitleri ($\mu g/L$)	Denklem	R^2
Mn^{2+}	4-28	0,41	$y=0,0001x-0,0004$	0,9972
Cu^{2+}	5-25	1,23	$y=1,2679x+0,4848$	0,9978

Çizelge 4.10 Geliştirilen modifiye elektrot ve elektroanalitik yöntemin sertifikalı referans su numunesi üzerindeki analitik performansına ait analitik veriler

	Sertifika Değeri (µg/L)	Bağlı Standart Sapma (%)	Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi (µg/L) ^a	Bağlı Standart Sapma (%)
Mn²⁺	25,1±1,73	6,9	25,98±1,77	6,8
Cu²⁺	26,7±2,25	8,42	27,7±0,4	1,4

4.6 Yorumlar

Elektrokimyasal yöntem kullanılarak kalem ucu grafit elektrotların nanogözenekli hale getirilmesi amacıyla dönüşümlü voltametri yöntemi başarı ile kullanılmıştır. Yapılan işlemler sonucunda grafit elektrotlar hem nanogözenekli hem de fonksiyonel hale getirilmiştir. Çalışma elektrotu yüzeyinde meydana gelen değişim FT-IR spektroskopisi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve kare dalga sıyırma voltametrisi yöntemi ile incelenmiştir. Benzer şekilde taramalı elektron mikroskobu kullanılarak işlem sonrasında yüzey morfolojisinin durumu incelenmiştir. Ardından geliştirilen nanogözenekli ve fonksiyonel çalışma elektrotunun ağır metallere verdiği voltametrik sinyali incelemek amacıyla kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ölçümleri yapılmıştır. Yapılan işlemin grafit elektrotun ağır metallere verdiği voltametrik sinyali yaklaşık 5 kat yükselttiği belirlenmiştir. Ardından çalışma elektrotunun hazırlanması aşamasında kullanılan tarama hızı, döngü sayısı ve destek elektrolit parametreleri ağır metaller için elde edilen analitik sinyaller doğrultusunda optimize edilmiştir. Bu aşama sonrasında geliştirilen nanogözenekli ve fonksiyonel çalışma elektrotunun eş zamanlı Pb ve Cd analizlerinde kullanılabilmesi için elektroanalitik yöntem parametreleri optimize edilmiştir. Son olarak validasyon işlemi yapılmış ve gerçek numune analizi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çalışma elektrotunun Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonları için elde edilen tayin limitleri sırasıyla 0,46 µg/L ve 1,11 µg/L'dir. Diğer bir taraftan grafen kaplı grafit elektrotların iletkenlik parametrelerinde iyileşme meydana gelmesine rağmen Cu²⁺ ve Mn²⁺ iyonlarına verdiği elektroanalitik cevabın grafen oksit ile kaplanan elektrotlar ile elde edildiği görülmüştür. Grafen oksit kaplama yönteminin tüm

basamakları Mn^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için ayrı ayrı optimize edilmiştir. Geliştirilen sensörler kullanılarak Mn^{2+} iyonları için kare dalga katodik sıyırma voltametri, Cu^{2+} iyonları için ise kare dalga anodik sıyırma voltametri elektroanalitik yöntemlerinin tüm parametreleri sırasıyla optimize edilmiştir. Geliştirilen elektrot ve elektrokimyasal yöntemin validasyonu gerçekleştirilmiş ve sertifikalı referans numunesinde başarı ile kullanılmıştır. Mn^{2+} iyonları için 0,41 ppb, Cu^{2+} iyonları için 1,23 ppb tayin limitleri elde edilmiştir.

Geliştirilen nanogözenekli ve fonksiyonel çalışma elektrotunun ağır metal analizlerinde başarı ile kullanılabileceğini göstermektedir. Yapılan tüm optimizasyonların ağır metallerin sinyallerini farklı şekilde etkilediği, örnek bir parametrenin bir metale ait sinyali arttırırken diğer bir metale ait sinyali azaltabildiği görülmüştür. Bu durum elektrotun hazırlanmasına ait parametrelerin önemini ortaya koymuştur. Elde edilen veriler nanogözenekli elektrotların hazırlama parametrelerinde yapılacak değişiklikler ile farklı türlerin analizlerinde de yüksek hassasiyet ile kolaylıkla kullanılabileceğini göstermektedir.

Karbon fiberlerin elektrokimyasal yöntem ile nanogözenekli hale getirilmesi amacıyla sabit gerilim elektroliz yönteminden yararlanılmıştır. Uygun destek elektrolit belirlendikten sonra sürekli karbon fiber modifikasyon sistemi kurulmuştur. Sürekli modifikasyon sisteminde hem grafen hem de grafen oksit kaplı karbon fiberler eşzamanlı olarak hazırlanabilmıştır. Yapılan elektrokimyasal işlemin başarılı olup olmadığını belirlemek amacıyla FT-IR spektroskopisi ve Raman spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Benzer şekilde elektrokimyasal işlem sonucunda karbon fiber yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimi incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Elektrokimyasal yöntem kullanarak hazırlanan grafen ve grafen oksit kaplanmış karbon fiberler ile süperkapasitör test hücreleri hazırlanmıştır. Hazırlanan test hücreleri kullanılarak dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri yapılmış ve test hücrelerinin elektron aktarım becerileri karşılaştırılmıştır. Ardından hazırlanan süperkapasitör test hücreleri dönüşümlü şarj ve deşarj testlerine tabi tutulmuştur. Yapılan testler doğrultusunda elektrokimyasal işleminden geçirilmiş, grafen oksit kaplı karbon fiberler ile hazırlanan

süperkapasitör test hücrelerinin işlem görmemiş karbon fiberler kullanılarak hazırlanan süperkapasitör test hücrelerinden yaklaşık 2 kat daha yüksek deşarj kapasitesi sunduğu görülmüştür. Benzer şekilde grafen kaplanmış karbon fiberler kullanılarak hazırlanmış süperkapasitörlerin hiç işlem görmemiş karbon fiberler kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlere kıyasla 3 kat daha yüksek deşarj kapasitesi elde edildiği görülmüştür. Tüm bunların ardından işleminden geçirilmiş ve geçirilmemiş karbon fiberlere çekme testleri yapılmıştır. Yapılan işlemlerin fiberlerin mekanik özelliklerinden kayba uğramadığını göstermiştir.

Karbon fiberlere grafen ve grafen oksit kaplamak amacıyla kullanılan çeşitli parametrelerde yapılacak değişiklikler, karbon fiberi kullanılacağı uygulamaya daha uygun hale getirilebilecektir. Örnek bir uygulamada düşük gerilim uygulanarak yüzeyi sadece yükseltgenen karbon fiberler, kompozit uygulamalarında yüksek mekanik dayanım ile kolaylıkla kullanılırken, çok yüksek gerilimler kullanılarak yüzeyi daha hasarlı hale getirilen karbon fiberlerin elektriksel iletkenlik gerektiren uygulamalarda kullanımının daha uygun olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Pierson, H.O., (1993). Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Properties, Processing and Applications, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey.
- [2] Yue, L., (2014). Epoxy Composites with Hybrid Fillers, Yüksek Lisans Tezi, Case Western Reserve University Department of Macromolecular Science and Engineering, Cleveland.
- [3] Pollard, G., (2011). Growing Graphene via Chemical Vapour Deposition, Doktora Tezi, Pomona College Department of Physics, California.
- [4] Heyrovská, R., "Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon", Institute of Biophysics, Academy of Sciences of the Czech Republic.
- [5] Katsnelson, M.I., (2002). Graphene: Carbon in Two Dimensions, Cambridge University Press, Radboud University, the Netherlands.
- [6] Choi, W. ve Lee, J., (2012). Graphene: Synthesis and Applications, CRC Press. Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York.
- [7] Novoselov, K.S. ve Geim, A.K., (2007). The Rise of Graphene, Vol 6, Nature Publishing Group, Nature Materials.
- [8] Bunch, J.S., Verbridge, S.S., Alden, J.S., Zande, A.M., Parpia, J.M., Craighead, H.G. ve McEuen, P.L., (2008). "Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets", Nano Letters, 8 (8): 2458–2462.
- [9] Sahu, S.C., Samantara, A.K., Mphonta, J., Jena, B.K. ve Si, S., (2015). Graphene: Synthesis, Properties and Application, Chapter, Nanomaterials, (134-194), Scrivener Publishing LLC.
- [10] Domun. N., Hadavinia. H., Zhang, T., Sainsbury, T., Liaghat, G.H., Vahid, S., (2015). "Improving the Fracture Toughness and the Strength of Epoxy Using Nanomaterials – a Review of the Current Status", Nanoscale, 7: 10294–10329.
- [11] Lee, M., Lee, J., Park, S.Y., Min, B., Kim, B. ve In, I., (2015). "Production of Graphene Oxide From Pitch-Based Carbon Fiber", Scientific Reports, 5: 11707.

- [12] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, H.R., Song, Y.L., Kim, Y.J., Kim, K.S., Özyılmaz, B., Ahn, J.H., Hong, B.H. ve Ijima, S., (2010). "Roll-to-Roll Production of 30-Inch Graphene Films for Transparent Electrodes", *Nature Nanotechnology*, 5: 574–578.
- [13] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R. ve Velamakanni, A., (2009). "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", *Science*, 324 (5932): 1312-1314.
- [14] Jiang, F., Yu, Y., Wang, Y., Feng, A. ve Song, L., (2017). "A Novel Synthesis Route of Graphene via Microwave Assisted Intercalation-Exfoliation of Graphite", *Materials Letters*, 200 (2017): 39–42.
- [15] Chen, K. ve Xue, D., (2014). "Preparation of Colloidal Graphene in Quantity By Electrochemical Exfoliation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 436 (2014): 41–46.
- [16] Parvez, K., Wu, Z.S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X. ve Müllen, K., (2014). "Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts", *Journal of American Chemical Society*, 136: 6083–6091.
- [17] Gong, Y., Ping, Y., Li, D., Luo, C., Ruan, X., Fu, Q. ve Pan, C., (2017). "Preparation of High-Quality Graphene via Electrochemical Exfoliation & Spark Plasma Sintering and Its Applications", *Applied Surface Science*, 397 (2017): 213–219.
- [18] Chen, K., Xue, D. ve Komarneni, S., (2016). "Nanoclay Assisted Electrochemical Exfoliation of Pencil Core to High Conductive Graphene Thin-Film Electrode", *Journal of Colloid and Interface Science*, 487 (2017): 156–161.
- [19] Osseonon, B.D. ve Belanger, D., (2017). "Functionalization of Graphene Sheets By The Diazonium Chemistry During Electrochemical Exfoliation of Graphite", *Carbon*, 111 (2017): 83-93.
- [20] Yang, Y., Shi, W., Zhang, R., Luan, C., Zeng, Q., Wang, C., Li, S., Huang, Z., Liao, H. ve Ji, X., (2016). "Electrochemical Exfoliation of Graphite into Nitrogen-doped Graphene in Glycine Solution and Its Energy Storage Properties", *Electrochimica Acta*, 204 (2016): 100–107.
- [21] Bose, S., Kuila, T., Kim, N.H. ve Lee, J.H., (2013). *Graphene Produced by Electrochemical Exfoliation*, Woodhead Publishing Limited, Republic of Korea
- [22] Wang, W., Wang, B., Park, J., Wang, Y., Sun, B. ve Yao, J., (2009). "Highly Efficient and Large-Scale Synthesis of Graphene by Electrolytic Exfoliation", *Carbon*, 47 (2009): 3242–3246.
- [23] Gürsu, H., Gençten, M. ve Şahin, Y., (2017). "One-step Electrochemical Preparation of Graphene-Coated Pencil Graphite Electrodes by Cyclic Voltammetry and Their Application in Vanadium Redox Batteries", *Electrochimica Acta*, 243 (2017): 239–249.

- [24] Koushanpour, A., Guz, N., Gamella, M. ve Katz, E., (2016). "Graphene-Functionalized 3D-Carbon Fiber Electrodes – Preparation and Electrochemical Characterization", *Electroanalysis*, 28: 1943–1946.
- [25] Park, S. J., (2015). *Carbon Fibers*, ISSN 2196-2812, Springer Series in Materials Science 210, Springer, Dordrecht, Heidelberg, NewYork, London .
- [26] Chung, D.D.L, (2017). *Carbon Fibers, Nanofibers and Nanotubes. Chapter-Carbon Composites*, Elsevier Inc.
- [27] Jiang, J., Yao, X., Xu, C., Su, Y., Deng, C., Liu, F. ve Wu, J., (2016). "Preparation of Graphene Oxide Coatings onto Carbon Fibers by Electrophoretic Deposition for Enhancing Interfacial Strength in Carbon Fiber Composites", *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (5): D133-D139.
- [28] Xiong, C., Li, T., Zhao, T., Dang, A., Li, H., Ji, X., Jin, W., Jiao, S., Shang, Y. ve Zhang, Y., (2017). "Reduced Graphene Oxide-Carbon Nanotube Grown on Carbon Fiber as Binder-Free Electrode for Flexible High-Performance Fiber Supercapacitors", *Composites Part B*, 116 (2017): 7–15.
- [29] Toyoda, M. ve Inagaki, M., (2004). "Exfoliation of Carbon Fibers", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65 (2004): 109–117.
- [30] Toyoda, M., Shimizu, A., Iwata, H. ve Inagaki, M., (2001). "Exfoliation of Carbon Fibers through Intercalation Compounds Synthesized Electrochemically", *Carbon*, 39 (2001): 1697–1707.
- [31] Meng, Y., Zhao, Y., Hu, C., Cheng, H., Hu, Y., Zhipan, Z., Shi, G. ve Qu, L., (2013). "All-Graphene Core-Sheath Microfibers for All-Solid-State, Stretchable Fibriform Supercapacitors and Wearable Electronic Textiles", *Advanced Materials*, 2013, 25: 2326–2331.
- [32] Chen, X., Jia, B., Cai, B., Fang, J., Chen, Z., Zhang, X., Zhao, Y. ve Gu, M., (2014). "Graphenized Carbon Nanofiber: A Novel Light-Trapping and Conductive Material to Achieve an Efficiency Breakthrough in Silicon Solar Cells", *Advanced Materials* 2014, 27 (5): 849–855.
- [33] Seyedin, S., Romano, M.S., Minett, A. ve Razal, J.M., (2015). "Towards the Knittability of Graphene Oxide Fibres", *Nature, Scientific Reports*, 5: 14946.
- [34] Li, Z., Wang J., Tong Y., Xu L., (2012). "Anodic Oxidation on Structural Evolution and Tensile Properties of Polyacrylonitrile Based Carbon Fibers with Different Surface Morphology", *J. Mater. Sci. Technol.*, 2012, 28(12): 1123–1129.
- [35] Bismarck, A., Kumru, M.E., Springer, J. ve Simitzis, J., (1999). "Surface Properties of PAN-Based Carbon Fibers Tuned by Anodic Oxidation in Different Alkaline Electrolyte Systems", *Applied Surface Science*, 143 (1999): 45–55.
- [36] Feng, M., Wang, S., Yu, Y., Feng, Q., Yang, J. ve Zhang, B., (2017). "Carboxyl Functionalized Carbon Fibers with Preserved Tensile Strength and

- Electrochemical Performance Used as Anodes Of Structural lithium-Ion Batteries”, *Applied Surface Science*, 392 (2017): 27–35.
- [37] Jiang, j., Yao, X., Xu, C., Su, Y., Zhou, L. ve Deng, C., (2016). “Influence of Electrochemical Oxidation of Carbon Fiber on the Mechanical Properties of Carbon Fiber/Graphene Oxide/Epoxy Composites”, *Composites: Part A*, 95 (2017): 248–256.
- [38] ASTM D4018–17 , (1982). Standart Test Methods for Properties of Continuous Filament Carbon and Graphite Fiber Tows, ASTM, Philadelphia.
- [39] Eftekhari, A., (2017). “Supercapacitors Utilising Ionic Liquids”, *Energy Storage Materials*, 9 (2017): 47–69.
- [40] Kötzt, R. ve Carlen, M., (2000). “Principles and Applications of Electrochemical Capacitors”, *Electrochimica Acta*, 45 (2000): 2483–2498.
- [41] Noorden, Z., Sugawara, S. ve Matsumoto, S., (2014). “Noncorrosive Separator Materials for Electric Double Layer Capacitor”, *IEEJ Transactions on Electrical and Eelectronic Eengineering IEEJ Trans*, 2014; 9: 235–240.
- [42] Halper, M.S. ve Ellenbogen, J.C., (2006). Supercapacitors: A Brief Overview, Mitre Nanosystems Group, Virginia.
- [43] İnal, İ.I.G., (2016). Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- [44] Onat, A., (2015). “Kompozit Malzemeler Ders Notu”, Sakarya Meslek Yüksekokulu Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü Metalurji Programı, Sakarya
- [45] Campbell, F.C, (2010). Structural Composite Materials, Chapter 1: Introduction to Composite Materials, ASM International.
- [46] Kocsis, J.K., Mahmood, H. ve Pegoretti, A., (2015). “Recent Advances in Fiber/Matrix Interphase Engineering for Polymer Composites”, *Progress in Materials Science*, 73 (2015): 1–43.
- [47] Tze, W.T.Y., Gardner, D.J., Tripp, C.P. ve O’neill, S.C., (2006). “Cellulose Fiber/Polymer Adhesion: Effects of Fiber/Matrix Interfacial Chemistry on the Micromechanics of the Interphase”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 20 (15): 1649–1668.
- [48] Czigany, T. ve Pölöskei, K. (2005). “Fracture and Failure Behavior of Basalt Fiber Mat-Reinforced Vinylester/Epoxy Hybrid Resins as A Function of Resin Composition and Fiber Surface Treatment”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 20 (15): 1649–1668.
- [49] Subagia, I.D.G. ve Kim, Y., (2013). “A Study on Flexural Properties of Carbon-Basalt/Epoxy Hybrid Composites”, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 27 (4): 987–992.

- [50] Zhang, X., Ju, H. ve Wang, J., (2008). *Electrochemical Sensors, Biosensors and Their Biomedical Applications*, Elsevier, San Diego.
- [51] Bard, A.J. ve Faulkner, L.R., (1980). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second Edition, John Wiley and Sons Inc, Danvers.
- [52] Bott, A.W., (1995). "Voltammetric Determination of Trace Concentrations of Metals in the Environment", *Current Separations*, 14: 1.
- [53] Buffle, J. ve Waeber, L.T., (2005). "Voltammetric Environmental Tracemetal Analysis and Speciation: From Laboratory to In-Situ Measurements", *Trends in Analytical Chemistry*, 24 (3): 172 – 191.
- [54] Mirceski, V., Guziejewski, D. ve Lisichkov, K., (2013). "Electrode Kinetic Measurements with Square-Wave Voltammetry at A constant Scan Rate", *Electrochimica Acta*, 114 (2013): 667–673.
- [55] Piech, R., Bas, B. ve Kubiak, W., (2008). "The Cyclic Renewable Mercury Film Silver Based Electrode for Determination of Manganese(II) Traces Using Anodic Stripping Voltammetry", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621 (2008): 43–48.
- [56] Ghoneim, M.M., Hassanein, A.M. ve Hammam, E., (2000). "Simultaneous Determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in Water Samples by Differential Pulse Stripping Voltammetry at A Hanging Mercury Drop Electrode", *Fresenius J Anal Chem*, 367 (2000) : 378–383.
- [57] Farghaly, O.A. ve Ghandour, M.A., (2005). "Square-Wave Stripping Voltammetry for Direct Determination of Eight Heavymetals in Soil and Indoor-Airborne Particulate Matter", *Environmental Research*, 97 (2005): 229–235.
- [58] Dönmez, K.B., Çetinkaya, E., Deveci, S., Karadağ, S., Şahin, Y. Ve Doğu, M., (2017). "Preparation of Electrochemically Treated Nanoporous Pencil Graphite Electrodes for Simultaneous Determination of Pb and Cd in Water Sample", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Springer, 409 (20): 4827–4837.
- [59] Kumar, M.P., Reddy, T.M., Nithila, P. ve Reddy, J. (2007). "Distribution of Toxic Trace Metals Zn, Cd, Pb, and Cu in Tirupati Soils, India". *Soil & Sediment Contamination*, 14: 471–478.
- [60] Aşangil, D., Taşdemir İ.H. ve Kılıç, E., (2012). "Adsorptive Stripping Voltammetric Methods for Determination of Aripiprazole". *Journal of Pharmaceutical Analysis* 2012, 2 (3): 193–199.
- [61] Şahin, İ. ve Nakiboğlu, N., (2006). "Voltammetric Determination of Boron by Using Alizarin Red S", *Analytica Chimica Acta*, 572 (2006): 253–258.
- [62] World Health Organization (WHO), (2007). *Health Risks of Heavy Metals From Long-Range Transboundary Air Pollution. Joint WHO/ Convention Task Force On The Health Aspects of Air Pollution*, Copenhagen.

- [63] Gençten, M., Dönmez, K.B., Şahin, Y., Pekmez, K. ve Suvacı, E., (2014). "Voltammetric and Electrochemical Impedimetric Behavior of Silica-Based Gel Electrolyte for Valve-Regulated Lead-Acid Battery", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Springer, 18 (9): 2469–2479.
- [64] Dönmez, K.B., Gençten, M. ve Sahin, Y., (2017). "A Novel Polysiloxane-Based Polymer as A Gel Agent for Gel–VRLA Batteries", *Ionics*, 23 (8): 2077–2089.
- [65] Seiler, H.G., Sigel, H. ve Sigel, A., (1988). "Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds", 4th printing, Merkel Dekker Inc., New York, Basel.
- [66] Demetriades, D., Economou, A. ve Voulgaropoulos, A., (2004). "A Study of Pencil-Lead Bismuth-Film Electrodes for the Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry", *Anal Chim Acta*, 2004, 519: 167–72.
- [67] Seiler, H.G., Sigel, H. ve Sigel, A., (1988). *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, 4th printing, Merkel Dekker Inc., New York, Basel.
- [68] Nedeltcheva, T., Atanassovaa, M., Dimitrovb, J. ve Stanislavova, L., (2005). "A Study of Pencil-Lead Bismuth-Film Electrodes for the Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry", *Anal Chim Acta*, 2004, 519: 167–72.
- [69] Hwanga, G.H., Han, H., Park, J.S. ve Kanga, S.G., (2008). *Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry Using A Bismuth-Modified Carbon Nanotube Electrode*, Merkel Dekker Inc., New York, Basel.
- [70] Wu, Y., LiN, B. ve Luo, H.Q., (2008). "Simultaneous Measurement of Pb, Cd and Zn Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at A Bismuth/Poly(P-Aminobenzene Sulfonic Acid) Film Electrode", *Anal Chim Acta*, 2004, 519: 167–72.
- [71] Lezi, N., Economoua, A., Dimovasilis, P.A., Trikalitis, P.N. ve Prodromidis, M.I., (2012). "Disposable Screen-Printed Sensors Modified with Bismuth Precursor Compounds for the Rapid Voltammetric Screening of Trace Pb(II) and Cd(II)". *Analytica Chimica Acta*, 728 (2012): 1– 8.
- [72] Xiao, L., Xu, H., Zhou, S., Song, T., Wang, H., Li, S., Gan, W., Yuana, Q. ve Prodromidis, M.I., (2008). "Simultaneous Detection of Cd(II) and Pb(II) by Differential Pulseanodic Stripping Voltammetry at A Nitrogen-Doped Microporouscarbon/Nafion/Bismuth-Film Electrode", *Electrochimica Acta*, 143 (2014): 143–151.
- [73] Özcan, A. ve Şahin, Y., (2010). "Preparation of Selective and Sensitive Electrochemically Treated Pencil Graphite Electrodes for the Determination of Uric Acid in Urine and Blood Serum", *Biosensors and Bioelectronics*, 25 (2010): 2497–2502.
- [74] Özcan, A. ve Şahin, Y., (2011). "A Novel Approach for the Determination of Paracetamol Based on the Reduction of N-Acetyl-P-Benzoquinoneimine Formed on the Electrochemically Treated Pencil Graphite Electrode", *Analytica Chimica Acta*, 685 (2011): 9–14.

- [75] Geremedhin, W., Amare, M. ve Admassia, S., (2013). "Electrochemically Pretreated Glassy Carbon Electrode for Electrochemical Detection of Fenitrothion in Tap Water and Human Urine", *Electrochimica Acta*, 87 (2013): 749–755.
- [76] Di, J. ve Zhang, F., (2003). "Voltammetry Determination of Trace Manganese with Pretreatment Glassy Carbon Electrode by Linear Sweep Voltammetry", *Talanta*, 60 (2003): 31–36.
- [77] Su, W., Wang, S. ve Cheng, S., (2011). "Electrochemically Pretreated Screen-Printed Carbon Electrodes for the Simultaneous Determination of Aminophenol Isomers", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651 (2011): 166–172.
- [78] Sosa, E., Carreno, G., Ponce-de-Leon, C., Oropeza, M.T., Morales, M., Gonzalez, I. ve Batina, N., (2000). "Lead Deposition onto Fractured Vitreous Carbon: Influence of Electrochemical Pretreated Electrode". *Applied Surface Science*, 153 (2000): 245–258.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Koray Bahadır DÖNMEZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 22.10.1988, Yüreğir-Adana
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : koray_b.dnmz@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Anadolu Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya	Anadolu Üniversitesi	2011
Lise	Matematik -Fen	Tınaztepe Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2018-Devam	YTÜ-Teknoloji Transfer Ofisi	Uzman
2013-2018	Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş.	Uzman Yardımcısı
2011-2013	Erricson-Anadolu Üniversitesi	SAN-TEZ (Bursiyer)

YAYINLARI

Makale

1. Deveci, S., Çetinkaya, E., Dönmez, K.B., Karadağ, S. ve Doğu, M., (2018). "Development of Preconcentration Process of Iron by Using Graphene Absorbent and Experimental Design Methodology", *Microchemical Journal*, Elsevir, 143 (2018): 272–279.
2. Dönmez, K.B., Gençten, M. ve Şahin, Y., (2018). "A Performance Comparison of Protective Silicate-Coated Lead and Non-Coated Lead Electrodes in Various Kind Electrolytes of Gel Valve-Regulated Lead-Acid Battery", *Ionics*, Springer, 24 (11): 3655–3664.
3. Kılıç, H.D., Deveci, S., Dönmez, K.B., Çetinkaya, E., Karadağ, S. ve Doğu, M., (2018). "Application of Stripping Voltammetry Method for the Analysis of Available Copper, Zinc and Manganese Contents in Soil Samples", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98 (4): 308–322.
4. Karadağ, S., Görüşük, E.M., Çetinkaya, E., Deveci, S., Dönmez, K.B., Uncuoğlu, E. Ve Doğu, M., (2018). "Development of an Automated Flow Injection Analysis System for Determination of Phosphate in Nutrient Solutions", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Wiley, 98 (10): 3926–3934.
5. Dönmez, K.B., Çetinkaya, E., Deveci, S., Karadağ, S., Şahin, Y. Ve Doğu, M., (2017). "Preparation of Electrochemically Treated Nanoporous Pencil Graphite Electrodes for Simultaneous Determination of Pb and Cd in Water Sample", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Springer, 409 (20): 4827–4837.
6. Dönmez, K.B., Gençten, M. ve Sahin, Y., (2017). "A Novel Polysiloxane-Based Polymer as A Gel Agent for Gel–VRLA Batteries", *Ionics*, 23 (8): 2077–2089.
7. Gençten, M., Dönmez, K.B. ve Şahin, Y., (2017). "A Novel Gel Electrolyte for Valve-Regulated Lead Acid Battery", *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Science and Engineering*, 18 (1): 146–160.
8. Gençten, M., Dönmez, K.B. ve Şahin, Y., (2016). "Investigation of the Temperature Effect on the Electrochemical Behaviors of TiO₂ for the Gel Type Valve Regulated Lead-Acid Batteries", *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Science and Engineering*, 17 (5): 882–894.
9. Çetinkaya, E., Dönmez, K.B., Deveci, S., Doğu, M. ve Şahin, Y., (2014). "Determination of Plant Available Boron in Agricultural Soil by Using Voltammetric Method", *Eurasian Journal of Soil Science*, Eurasian Journal of Soil Science, 3 (2014): 182–188.
10. Gençten, M., Dönmez, K.B., Şahin, Y., Pekmez, K. ve Suvacı, E., (2014). "Voltammetric and Electrochemical Impedimetric Behavior of Silica-Based Gel Electrolyte for Valve-Regulated Lead-Acid Battery", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Springer, 18 (9): 2469–2479.

Bildiri

1. Deveci, S., Dönmez, K.B., Çetinkaya E. ve Dogu, M., (2016) "Determination of Plant Available Copper in Soil Samples Using Glassy Carbon Electrode", 5th Eurosoil International Congress, 16-21 October 2016, Istanbul.
2. Çetinkaya, E., Dönmez, K.B., Deveci, S., Doğu M. ve Şahin, Y., (2014) "Determination of Plant Available Boron in Agricultural Soil by Using Voltammetric Method", Uluslararası Toprak Bilimleri Konferansı, 16-21 October 2014, Antalya, 182 – 188.
3. Dönmez, K.B., Gençten, M. ve Şahin, Y., (2016). "The Protective Silicate Film on Positive and Negative Electrodes for Gel-Valve Regulated Lead Acid Battery", Ege University National Analytical Chemistry Conference, 29 September–2 October 2016, İzmir.
4. Dönmez, K.B., Gençten, M. ve Şahin, Y., (2015). "Using a Novel Polysiloxane Based Polymer as a Gel Agent for Gel-VRLA Batteries", Ege University National Analytical Chemistry Conference, 29 September–2 October 2016, İzmir.
5. Dönmez, K.B., Çetinkaya, E., Deveci, S. ve Doğu, M., (2015). "Determination of Plant Available Mn(II) in Soil Samples with Voltammetric Method After UV Digestion", Sofia Electrochemistry Days, 7–11 June 2015, Sofia.
6. Dönmez, K.B., Eren, E., Deveci, S. ve Doğu, M., (2015). "Determination of Boron in Environmental Samples with Voltammetric Method", Sofia Electrochemistry Days, 7–11 June 2015, Sofia.
7. Gençten, M., Dönmez, K.B., Şahin, Y., Pekmez, K. ve Suvacı, E., (2014). "The Effect of Boroxide on the Electrochemical Properties of Fumed Silica Based Gel Electrolyte", 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 31 August–5 September 2014, Lozan.
8. Gençten, M., Dönmez, K.B., Şahin, Y., Pekmez, K. ve Suvacı, E., (2014). "Electrochemical Effects of TiO₂ as Additive for Fumed Silica Based Gel Electrolyte", Electrochemistry 2014, 22–24 September 2014, Mainz.
9. Gençten, M., Dönmez, K.B. ve Şahin, Y., (2013). "The Effect of Some Impurities on the Electrochemical Behaviors of Lead Electrode in Gel Electrolyte", 10. Uluslararası Elektrokimya Kongresi (ECM1), 4–8 September 2013, Konya.
10. Dönmez, K.B., Gençten, M., Şahin, Y., Pekmez, K. ve Suvacı, E., (2013). "Electrochemical Behavior of Lead Electrode in Polysiloxane Based Gel Electrolyte", 10. Uluslararası Elektrokimya Kongresi (ECM1), 4–8 September 2013, Konya.
11. Gençten, M., Dönmez, K.B., Şahin, Y., Pekmez, K. ve Suvacı, E., (2013). "The Temperature Effect on the Electrochemical Behavior of the Lead Electrode in Gel Electrolyte", Nanotr-9, 24–28 June 2013, Erzurum.
12. Gençten, M., Dönmez, K.B., Şahin, Y., Pekmez, K. ve Suvacı, E., (2013), "The Effect of Alumina on the Electrochemical Properties of the Gel Electrolyte System", Nanotr-9, 24–28 June 2013, Erzurum.

13. Gençten, M., Dönmez, K.B., Şahin, Y., Pekmez, K. ve Suvacı, E., (2012). "Electrochemical Behavior of Lead Electrode in Sulfuric Acid", XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 1–6 October 2012, Muğla.
14. Gençten, M., Dönmez, K.B., Şahin, Y., Pekmez, K. ve Suvacı, E., (2012). "Electrochemical Behavior of Lead Electrode in Gel Electrolyte", Electrochemistry 2012, 17–19 September, Munich.

Proje

1. Yürütücü: "Çevresel Örneklerde Ağır Metal Kirliliklerinin İzlenmesi için Otomatik Voltametri Sisteminin Geliştirilmesi", TEYDEB 1501, (07.2017-Devam Ediyor).
2. Araştırmacı: "Havacılıkta Kullanılan Karbon Elyaf Takviyeli Termoplastik Reçineli Prepreg Geliştirilmesi (KOZA) Projesi", Savunma Sanayi Müsteşarlığı Projesi, Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş., (2016 – 2018).
3. Araştırmacı: "Toprakta Voltametrik Mikro Element Tayini ile Gübreleme Tavsiye Sistemi Geliştirilmesi" TÜBİTAK, Proje No: 3130992, (2014 – 2017).
4. Araştırmacı: "Topraktaki Ca Ve Mg Makro Besin Elementlerinin Tayini için Otomatik Titrasyon Sisteminin Geliştirilmesi". Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş., TAGEM-15/AR-GE/68, (2015-2017).
5. Araştırmacı: "Hidrofonik Besin Çözeltilerindeki Azot, Potasyum ve Fosfatın Tayini için Analiz Sistemi Geliştirilmesi", Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş., KOSGEB, (2015 – 2017).
6. Tez Öğrencisi: "VRLA Pillerde Jel Elektrolit Kullanımı", Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tez Bilimsel Araştırmalar Projesi, (2011 – 2012).
7. Araştırmacı (Tez öğrencisi-Bursiyer): "Baz İstasyonlarında Kullanılan VRLA Akülerin Performanslarının Arttırılması", SANTEZ, Ericsson, (2012).

Patentler

1. Suvacı, E., Uysal, O., Dönmez, K.B., Gençten, M. ve Şahin, Y., "Polisiloksan Temelli Bir Jel Elektrolit ve Üretim Yöntemi", Firma Bilgisi: Ericsson A.Ş. 2014-G-180683, 2017.
2. Gençten, M., Dönmez, K.B., Şahin, Y., Suvacı, E. ve Uysal, O., "Sodyum Silikat Temelli Membran ile Kaplı Bir Elektrot ve Üretim Yöntemi". Firma Bilgisi: Ericsson A.Ş. 2014-G-90712, 2017.
3. Şahin, Y., Gençten, M., Dönmez, K.B., Suvacı, E. ve Uysal, O., "Kurşun Asit Akülerde Kullanılan Bir Jel Elektrolit ve Üretim Yöntemi". Firma Bilgileri: Ericsson A.Ş. 2013-G-378559, 2016.

ÖDÜLLERİ

1. Gençten, M., Dönmez, K.B. ve Şahin, Y., (2016). "Elektrokimya alanında en iyi poster ve sunum ödülü", 10th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD2016) International Conference, Ekim 2016.