



**ATIK PLASTİKLERDEN
GRAFEN NANOLEVHA ÜRETİMİ**

Yüksek Lisans Tezi

Mahmut ÖZTÜRK

Eskişehir 2024

ATIK PLASTİKLERDEN GRAFEN NANOLEVHA ÜRETİMİ

Mahmut ÖZTÜRK

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müfide BANAR

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

OCAK 2024

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 123M896 no.lu 1001 projesi kapsamında ve BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 22ADP327 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mahmut ÖZTÜRK'ün ATIK PLASTİKLERDEN GRAFEN NANOLEVHA ÜRETİMİ başlıklı çalışması 10/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Prof. Dr. Müfide BANAR

Üye

: Prof. Dr. Aysun ÖZKAN

Üye

: Prof. Dr. Güray SALİHOĞLU

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

10/01/2024

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Mahmut ÖZTÜRK, ATIK PLASTİKLERDEN GRAFEN NANOLEVHA ÜRETİMİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Daniřmanı
Prof. Dr. Müfide BANAR



ÖZET

ATIK PLASTİKLERDEN GRAFEN NANOLEVHA ÜRETİMİ

Mahmut ÖZTÜRK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2024

Danışman: Prof. Dr. Müfide BANAR

Bu tezde, tüm dünyada yaygın olarak kullanılan plastikler ve buna bağlı olarak miktarları her geçen gün artan plastik atıklardan, ileri dönüşüm yöntemleri ile grafen nanolevha eldesi çalışılmıştır. Plastik atık olarak düşük yoğunluklu polietilen (low density polyethylene, LDPE) ambalaj atıkları seçilmiş ve grafen nanolevha sentezi iki aşamalı piroliz yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Atık LDPE ambalajlar, farklı katalizörler ile karıştırılarak, azot atmosferi altında 450, 800 ve 900 °C'de sırasıyla 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızlarında iki aşamalı pirolize tabi tutulmuşlardır. Yapılan ön incelemeler sonucunda bentonit nanokil, çinko oksit ve alüminyum oksit katalizörlüğünde ve 450, 800 °C'de sırasıyla 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızlarında elde edilen grafen nanolevhaların saflaştırılmasından sonra FT-IR, XRD, Raman, TEM, TGA ve DSC analizleri yapılarak grafen nanolevhaların karakterizasyonu yapılmış ve üretilen grafen nanolevhaların potansiyel kullanım alanları belirlenmeye çalışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Atık plastik, düşük yoğunluklu polietilen, grafen nanolevha, piroliz

ABSTRACT

PRODUCTION OF GRAPHENE NANOSHEETS FROM WASTE PLASTICS

Mahmut ÖZTÜRK

Department of Environmental Engineering

Programme in Environmental Sciences

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2024

Supervisor: Prof. Dr. Müfide BANAR

In this thesis, it has been studied to obtain graphene nanosheets by upcycling methods from plastic wastes, the amount of which is increasing day by day due to the plastics widely used all over the world. Low density polyethylene (LDPE) packaging waste was selected as plastic waste and graphene nanolevha synthesis was carried out by two-stage pyrolysis method. Waste LDPE packages were mixed with different catalysts and subjected to two-stage pyrolysis at 450, 800 and 900 °C under nitrogen atmosphere at heating rates of 5°C/min and 10°C/min, respectively. Following preliminary investigations, graphene nanosheets were obtained under the catalysis of bentonite nanoclay, zinc oxide, and aluminum oxide, with heating rates of 5°C/min and 10°C/min at 450°C and 800°C, respectively. After purification of the obtained graphene nanosheets, their characterization and potential usage areas were determined through FT-IR, XRD, Raman, TEM, TGA, and DSC analyses.

Keywords: Graphene nanosheets, low density polyethylene, pyrolysis, waste plastic

TEŞEKKÜR

Bu tezin yazılmasındaki katkılarından dolayı, çalışmam süresince tüm bilgi, yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyerek bu çalışmanın ortaya çıkmasını sağlayan başta danışman hocam Prof. Dr. Müfide BANAR olmak üzere, Prof. Dr. Aysun ÖZKAN ve Doç. Dr. Zerrin GÜNKAYA'ya;

Tez çalışmam ve yüksek lisans sürecim boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Hasret AKGÜN ve Damla Nur BİRLİK'e;

Raman analizlerini gerçekleştiren Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Dr. Öğr. Üyesi Yasemin ÇELİK'e;

FT-IR analizlerini gerçekleştiren Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN'e;

Termogravimetrik analizlere destek veren Seramik Araştırma Merkezi ve Pervin GENÇOĞLU'na;

Beni her koşulda destekleyen, hayatımın her anında maddi ve manevi yanımda olan sevgili anneme, babama ve kardeşime

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Mahmut ÖZTÜRK

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Mahmut ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ.....	1
2. ATIK PLASTİKLERİN YÖNETİMİ	3
2.1. Atık Plastiklerin Geri Dönüşümü/Geri Kazanımı	5
3. GRAFEN	11
3.1. Grafen Sentez Yöntemleri.....	13
3.1.1. Yukarıdan aşağıya (top-down) yöntemler	14
3.1.1.1. <i>Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi</i>	15
3.1.1.2. <i>Mekanik ekfoliyasyon</i>	15
3.1.1.3. <i>Kimyasal ekfoliyasyon</i>	16
3.1.1.4. <i>CNT'nin silindirik yapısının açılması (unzipping)</i>	17
3.1.1.5. <i>Ark deşarj yöntemi</i>	17
3.1.2. Aşağıdan yukarıya (bottom-up) yöntemler	18
3.1.2.1. <i>Piroliz</i>	18
3.1.2.2. <i>Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)</i>	20
3.1.2.3. <i>Epitaksiyel büyüme</i>	21

4. ATIKLARDAN GRAFEN SENTEZİ VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	22
5. MATERYAL VE METOT	29
5.1. Atık LDPE Ambalajların Hazırlanması	30
5.1.1. Atık LDPE ambalajların başlangıç analizleri	30
5.1.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri	30
5.1.1.2. Elementel analiz.....	32
5.1.1.3. TGA....	32
5.2. Grafen Nanolevhaların Sentezlenmesi.....	33
5.3. Grafen Nanolevhaların Karakterizasyonu	38
5.3.1. FT-IR analizi.....	38
5.3.2. XRD.....	39
5.3.3. Raman analizi.....	40
5.3.4. TEM.....	40
5.3.5. TGA.....	41
5.3.6. DSC analizi	41
6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	42
6.1. Atık LDPE Ambalajlarının Başlangıç Analiz Sonuçları	42
6.2. Grafen Nanolevhaların Karakterizasyonu	43
6.3. FT-IR Analizi Sonuçları	44
6.4. XRD Analizi Sonuçları	46
6.5. Raman Analizi Sonuçları	47
6.6. TEM....	48
6.7. TGA.....	51
6.8. DSC.....	52
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	54
KAYNAKÇA	58
ÖZGEÇMİŞ	65

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Plastikler türlerinin geri dönüşüm potansiyeli ve geri kazanım oranları	6
Tablo 2.2. Atık plastiklerin geri dönüşüm yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	9
Tablo 3.1. Grafenin özelliklerinin farklı uygulamalar için önemi.....	13
Tablo 3.2. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya grafen sentez yöntemlerinin özeti	14
Tablo 4.1. Atıklardan grafen ve türevlerinin senteziyle ilgili yapılan çalışmalar	23
Tablo 5.1. Deney koşulları	36
Tablo 6.1. Atık LDPE ambalajlarının literatürde kullanılan diğer atık LDPE'ler ile başlangıç analiz sonuçlarının karşılaştırması.....	42
Tablo 6.2. Katı ürün verimleri.....	44
Tablo 6.3. Sentezlenen grafen nanolevhaların ID/IG ve I2D/IG oranları ve standart sapmaları.....	47
Tablo 6.4. PCM'lerin erime sıcaklıkları ve gizli ısıları	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Plastik türleri kodlama sistemi	5
Şekil 2.2. Plastiklerden elde edilen karbonlu malzemeler ve kullanım alanları.....	10
Şekil 3.1. Grafenin farklı şekil yapılarına göre isimlendirilmeleri.....	11
Şekil 3.2. Grafen sentez yöntemleri.....	13
Şekil 3.3. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi yönteminin sentez adımları	15
Şekil 3.4. Mekanik eksfoliyasyon yönteminin çalışma prosedürü	16
Şekil 3.5. Farklı atmosferik koşullarda grafen sentezlemek için kullanılan ark deşarj teknığının mekanizmasının şematik modeli	18
Şekil 3.6. CVD prosesi	20
Şekil 3.7. SiC substratında epitaksiyel büyüme	21
Şekil 5.1. Deneysel çalışmaların akış şeması	29
Şekil 5.2. (a) Atık LDPE ambalajlar, (b) Kesilmiş atık LDPE ambalajlar	30
Şekil 5.3. Elementel analiz cihazı.....	32
Şekil 5.4. TG-DTA/DSC analiz cihazı	33
Şekil 5.5. Grafen nanolevha sentezi akış şeması.....	34
Şekil 5.6. a) Kesilmiş atık LDPE ambalajları, b) bentonit nanokil	35
Şekil 5.7. Piroliz reaktörü	36
Şekil 5.8. a) %5'lik HCl çözeltisi ile saflaştırma, b) 10 M nitrik asit çözeltisi ile saflaştırma	37
Şekil 5.9. Grafen nanolevhaların ticari vaks ile karıştırılması	38
Şekil 5.10. Ticari vaks ve kompozit PCM'ler	38
Şekil 5.11. FT-IR cihazı	39
Şekil 5.12. XRD cihazı	39
Şekil 5.13. Raman cihazı	40
Şekil 6.1. Atık LDPE ambalajın TG/DTG eğrileri	43
Şekil 6.2. İki aşamalı piroliz sonrası elde edilen grafen nanolevhalar	44
Şekil 6.3. Piroliz sıcaklığı 900 °C'de elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları	45
Şekil 6.4. Piroliz sıcaklığının 800 °C olduğu grafen nanolevhaların FT-IR spektrumları	46
Şekil 6.5. Piroliz sıcaklığının 800 °C olduğu grafen nanolevhaların XRD spektrumları	46

Şekil 6.6. Piroliz sıcaklığının 800 °C olduğu grafen nanolevhaların Raman analiz sonuçları.....	48
Şekil 6.7. Alüminyum oksit katalizörlüğünde, piroliz sıcaklığı 800 °C'de sentezlenen grafen nanolevhaların TEM görüntüleri	49
Şekil 6.8. Bentonit nanokil katalizörlüğünde, piroliz sıcaklığı 800 °C'de sentezlenen grafen nanolevhaların TEM görüntüleri	50
Şekil 6.9. Bentonit nanokil katalizörlüğünde, piroliz sıcaklığı 800 °C'de sentezlenen grafen nanolevhaların TG/DTG eğrileri	51
Şekil 6.10. Alüminyum oksit katalizörlüğünde, piroliz sıcaklığı 800 °C'de sentezlenen grafen nanolevhaların TG/DTG eğrileri	52
Şekil 6.11. a) Ticari vaksın DSC grafiği, b) kompozit 1'in DSC grafiği ve c) kompozit 2'nin DSC grafiği	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Enstitüsü (American Society for Testing and Materials)
CNT	: Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
dTA	: Differential Thermal Analysis (Termo Gravimetrik Analiz)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
dTG	: Differential Thermogravimetry (Diferansiyel Termo Gravimetrik Analiz)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HDPE	: High Density Polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)
KOH	: Potasyum hidroksit
LDPE	: Low Density Polyethylene (Düşük Yoğunluklu Polietilen)
PET	: Polyethylene Terephthalate (Polietilen Teraftalat)
PP	: Polypropylene (Polipropilen)
PS	: Polystyrene (Polistiren)
PVC	: Polyvinyl Chloride (Polivinil Klorür)
SiC	: Silisyum karbür
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
XRD	: X-Ray Diffraction Analysis (X-Işını Kırınım Yöntemi)

1. GİRİŞ

Dünya genelinde her yıl 10 milyar tondan fazla katı atık üretilmekte, bu değerin 2050 yılına kadar 27 milyar tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Üretilen atığın hacmi ve bileşimi bölgeden bölgeye değişmekle birlikte, katı atıklar genellikle organik, inorganik, kâğıt, plastik, metal, tekstil, cam, elektronik, tehlikeli atık vb. bileşenlerden oluşmaktadır (Soğancıoğlu vd., 2017; Jahirul vd., 2022). Plastik çok çeşitli ev ve endüstri uygulamalarındaki kullanılabilirliği nedeniyle günlük yaşamın her alanında yaygın olarak karşılaşılan düşük maliyetli, hafif, dayanıklı, işlenebilir, korozyona karşı dirençli ve kimyasal çeşitliliği çok olan sentetik polimer malzemedir (Zheng vd., 2023; Kalali vd., 2023). Ambalaj, yapı ve inşaat, tekstil, ulaşım, elektrik ve elektronik gibi sektörler, plastik malzemelerin sıklıkla kullanıldığı yerlerdir. Plastiklere olan bu talep sonucunda son yıllarda plastik üretimi katlanarak artmıştır. 1960'lı yıllarda dünya genelinde 15 milyon ton plastik üretimi gerçekleşirken, 2019 yılında 368 milyon tona ulaşmış, COVID-19 pandemisi nedeniyle 2020 yılında 367 milyon tona gerilemiştir. 2020 yılında üretilen plastikler aynı yıl içerisinde çıkarılan petrol kaynaklarının yaklaşık %10'unu tüketmiştir. Plastiğe olan talebin aynı oranda artması durumunda plastik üretiminin 2050 yılına kadar 500 milyon tonun üzerine çıkacağı tahmin edilmektedir (Zheng vd., 2023; Chang, 2023).

Türkiye'de ise plastik üretimi 2022 yılında 2021 yılına kıyasla %2 oranında artarak 10,3 milyon tondan 10,5 milyon tona yükselmiştir (PAGEV, 2022). Küresel plastik üretimi ve tüketimi oranları incelendiğinde polietilen (PE) %32 ile ilk sırada, polipropilen (PP) %20 ile ikinci sırada, polivinil klorür (PVC) ise %17 ile üçüncü sırada yer almaktadır (Soğancıoğlu vd., 2017). Ülkemizde 2022 yılında toplam plastik hammadde üretimi ise 1 milyon 14 bin ton civarındadır. Bu dönemde üretilen toplam plastik hammaddenin %31'i düşük yoğunluklu polietilenden (low-density polyethylene, LDPE), %9'u yüksek yoğunluklu polietilenden (high-density polyethylene, HDPE), %15'i PVC'den, %12'si PP'den, %10'u polistirenden (PS), %23'ü de polietilen tereftalattan (PET) oluşmuştur (PAGEV, 2022).

Bununla birlikte, plastikler kullanım ömürlerini doldurduklarında doğru şekilde bertaraf edilmezlerse düşük biyolojik parçalanabilirlikleri ve toksisiteleri sebebiyle önemli oranda çevre kirliliğine yol açabilmektedirler. 2015 yılında dünya genelinde 1,3 milyar ton plastik atık üretilmiştir ve bu oranın 2025 yılında 2,2 milyar tona ulaşması beklenmektedir (Al-Fatesh vd., 2023). PE ise yaklaşık üçte birlik bir oranla plastik atıklar

içerisinde en büyük paya sahiptir (Geyer vd., 2017). Küresel çapta sadece %10'u geri dönüştürülen bu plastik atıkların, %14'ü yakılmaktadır. Kalan %76'lık kısmın ise düzenli depolama alanlarına gönderildiği ya da çevreye atıldığı tahmin edilmektedir. Özellikle denizlere atılan plastik atıklar güneş ışığı ve dalgaların etkisiyle kademeli olarak mikropplastiklere ve nanoplastiklere dönüşmektedirler (Chang, 2023; Dai vd., 2023).

Yukarıda da değinildiği gibi sürekli artan plastik üretimi sonucunda oluşan atık plastik sorununa çözüm bulmak hem doğal kaynakların korunması hem de çevre kirliliğinin azaltılması açısından önemlidir. Bu amaç doğrultusunda yeni ürünler üretmek ve düzenli depolama sahalarına veya yakmaya gönderilen atık plastik miktarını azaltmak için geri dönüşüm ve ileri dönüşüm yöntemleri kullanılmaktadır. Plastik atıkların bertarafı için birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül geri dönüşüm olarak adlandırılan dört ana teknoloji vardır. Kapalı döngü geri dönüşüm olarak da adlandırılan birincil geri dönüşüm, kirlenmemiş plastik atıkların yeni ürünlerde doğrudan yeniden kullanılmasına yönelik bir süreçtir. İkincil geri dönüşüm, çeşitli kaynaklardan gelen ve genellikle kirlenmiş olan plastikleri kullanımdan sonra toplayan mekanik geri dönüşümdür. Kimyasal geri dönüşüm olarak da adlandırılan üçüncül geri dönüşüm ise, plastikleri piroliz, hidrokraking (petrol ayırıştırma işlemi), gazlaştırma gibi kimyasal bir işlemle değerli kimyasallara dönüştürür. Dördüncü geri dönüşüm yöntemi ise başka herhangi bir geri dönüşüm yöntemi için uygun olmayan ve enerji geri kazanımının amaçlandığı, ciddi şekilde kirlenmiş plastik atıklara uygulanmaktadır (Schyns ve Shaver, 2021; Zheng vd., 2023; Jung vd., 2023).

Son yıllarda yapılan araştırmalar özellikle atık plastiklerin karbon kaynağı olarak kullanılması ile karbonlu nanomalzemelerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır (Tatrari vd., 2021; Karakoti vd., 2022; Yaqoob vd., 2022). Hidrotermal ve anoksik piroliz karbonizasyonu ile genellikle amorf karbonların sentezlendiği, piroliz ve kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition, CVD) yöntemi ile grafitik karbonlar oluşturulabildiği görülmüştür (Nazari vd., 2021). Atık plastiklerden grafen veya türevlerinin sentezi, bu atık malzemelerin neden olduğu çevresel sorunları ortadan kaldırmanın yanı sıra, atık malzemelerin katma değerli ürünlere dönüştürülerek geri kazanılması için önemli alternatiftir (Pandey vd., 2019).

Bu tezde, tüm dünyada yaygın olarak kullanılan plastikler ve buna bağlı olarak her geçen gün artan plastik atıklardan, ileri dönüşüm yöntemleri ile grafen nanolevha eldesi çalışılmıştır.

2. ATIK PLASTİKLERİN YÖNETİMİ

Plastik, çeşitli sentetik veya yarı sentetik organik katı malzemeler için kullanılan genel bir terimdir. Plastikler tipik olarak yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir ve genellikle petrokimyasallardan elde edilirler. Plastikler üretilirken polimerin performansını artırmak için plastikleştiriciler, stabilizatörler, yağlayıcılar, UV soğuran malzemeler ve alev geciktiriciler gibi farklı katkı maddeleri de kullanılabilir. Plastikler kolay işlenebilmeleri ve sergiledikleri önemli özellikler sebebiyle ambalajlama, tarım, su taşımacılığı, bina inşaatı, telekomünikasyon, eğitim, tıp, ulaşım, savunma, dayanıklı tüketim malları gibi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Singh ve Sharma, 2016).

Plastikler, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre termoplastik ve termoset tipi plastikler olarak sınıflandırılabilirler.

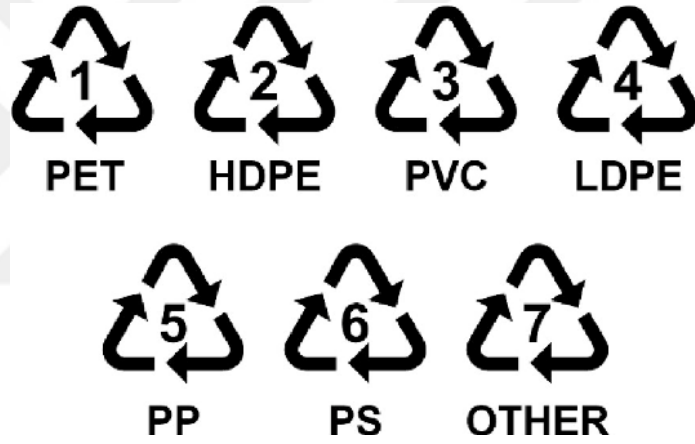
Plastik tüketiminin yaklaşık %80'lik kısmına karşılık gelen termoplastikler, ısıtılarak eritilebilen, kalıplanabilen ve soğutularak sertleştirilebilen plastik sınıfıdır (Al-Salem ve Baeyens, 2009). Tekrar tekrar ısıtılabilir, yeniden şekillendirilebilir ve sertleştirilebilirler. Bu özelliklerinden dolayı mekanik olarak geri dönüştürülebilirler. PE, PP, PET, HDPE, LDPE, PS ve PVC termoplastik olarak sınıflandırılırlar. PE işlenmesi kolay, ekonomik, hafif, kimyasallara ve darbelere karşı dirence sahip bir termoplastiktir. Polimerizasyon sırasında PE'nin molekül yapısındaki dallanma miktarı, kristallliğini ve yoğunluğunu etkiler. PP yarı sert, şeffaf, kolay şekillendirilebilen, propilenin polimerizasyonu ile üretilen ekonomik bir termoplastiktir. Diğer termoplastiklere oranla en düşük yoğunluğa sahiptir. Polipropilen yaygın olarak ambalaj bandı, beslenme kutuları, cips paketleri, pipetler, gıda kapları, şişe kapakları, giysi, cerrahi alet ve malzemelerde kullanılır PET, 1940'lı yıllarda üretilmeye başlanmış bir termoplastik türüdür ve günümüzde tekstil endüstrilerinde ve şişe ambalajlarında kullanılmaktadır. HDPE, etilen moleküllerinin polimerizasyonu sonucu üretilen termoplastik bir polimerdir. HDPE, doğrusal bir yapıya sahip, dallanma derecesi düşük, düşük maliyetli bir termoplastiktir. Yaygın kullanım alanları arasında sabun kapları ve temizlik solüsyonları, dondurucu poşetleri, alışveriş torbaları, sahte ahşap plakalar, yiyecek ve içecek depolama kapları, borular, koruyucu kasklar, şişe kapakları, araç yakıt depoları, geri dönüştürülmüş ahşap-plastik kompozitler ve yalıtım malzemeleri yer alır. LDPE daha fazla dallanmış moleküle sahiptir; bu nedenle daha az kırılmandır. Serbest radikal polimerizasyonu yoluyla yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında üretilmektedir. LDPE

yaygın olarak kaplarda, içecek kartonlarında, çöp kutularında, çalışma yüzeylerinde, çamaşır torbalarında, makine parçalarında, kapaklarda, bilgisayar kablolarında, tepsilerde, çöp torbalarında ve çamaşır torbalarında kullanılmaktadır. Stiren monomerlerinin polimerizasyonu ile üretilen PS, sert, darbeye dayanıklı, yüksek şeffaflıkta termoplastik bir polimerdir. Bu özelliklerinden dolayı, ev elektroniğinden koruyucu ambalaja kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bir diğer termoplastik de PVC'dir. PVC'nin saf formu kırılganlığı ve sertliği nedeniyle pek kullanışlı olmadığından renklendiriciler, plastikleştiriciler, stabilizatörler vb. birçok kimyasal madde ile birleştirilerek kullanılmak istenilen duruma elverişli hale getirilmektedir. PVC yaygın olarak temizlik solüsyonu kaplarında, su ve kanalizasyon borularında, giysilerde, su şişelerinde, tıbbi amaçla kullanılan kaplarda, tabelalarda, mobilyalarda, borulama sistemlerinde, zemin kaplamalarında, elektrik iletkenlerinde ve plaklarda kullanılmaktadır. (Tripathi vd., 2016; Alabi vd., 2019; Evode vd., 2021).

Termoset (sıcakta sertleşen) polimerler, eritildiklerinde ve belirli bir şekle döküldüklerinde katı kalan ve sonrasında tekrar eritilip modifiye edilemeyen plastik türleridir. Termoset plastiklerde kimyasal değişim geri döndürülemez. Poliüretan, poliamid, polibütadien ve vulkanize kauçuklar termoset plastiklere örnek olarak verilebilir.

Plastikler günlük yaşamda farklı alanlarda birçok fayda sağlamalarına rağmen kullanım sonrası atık yönetimi iyi yapılmazsa çevre ve insanlar üzerinde çeşitli zararlı etkilere yol açabilirler. Plastiklerin ve plastik ürünlerin neden olduğu kirlilik, karasal çevreden su ortamına aktarılabilir. Plastiklerin düzenli depolama tesislerinde depolanması veya bilinçsiz bir şekilde çevreye atılması, abiyotik faktörler (güneş ışığı vb.) ve biyotik faktörler (mikroorganizmalar vb.) tarafından bozunmalarıyla sonuçlanır. Bunun sonucunda ftalatlar, poliflorlu kimyasallar, bisfenol-A, bromlu alev geciktiriciler ve antimon trioksit gibi toksik plastik katkı maddelerinin çeşitli alanlara sızmasıyla birlikte toprak ve su kirliliği meydana gelmektedir. Bu toksik maddeler halk sağlığı üzerinde zararlı etkilere neden olabilir. Düzenli depolanan plastik atıklar ayrıştığında havaya CO₂ ve metan salınır. Plastiklerin ve plastik ürünlerin yakılması sırasında da CO₂ salınımı gerçekleşmekte ve bunun sonucunda küresel ısınmaya neden olmaktadır. Plastiklerin ve plastik ürünlerin açıkta yakılmasıyla ağır metaller, dioksinler, PCB'ler ve furanlar gibi kirleticiler açığa çıkmaktadır ve bu kirleticiler solunduğunda başta solunum bozuklukları olmak üzere çeşitli sağlık sorunları görülmektedir. Hayvanların plastik ve plastik ürün

atıklarından kaynaklanan toksik bileşenlerle etkileşimi halinde insan tüketimine yönelik gıda kaynakları olumsuz etkilenebilir. Hayvanlar plastik atıklara çoğunlukla yutma yoluyla maruz kalmaktadır. Özellikle okyanuslardaki balıkların çoğu, okyanusa atılan plastik atıkları yiyecek zannederek yutmaktadır. Ayrıca, ağlar gibi plastik ürünlere dolanma, deniz hayvanlarında zarar, hasar ve hatta ölüme neden olabilir (Singh ve Sharma, 2016; Alabi vd., 2019; Evode vd., 2021). Görüldüğü gibi atık plastikler uygun şekilde bertaraf edilmedikleri ya da depolandıkları durumlarda bile çevre ve insanlar üzerinde olumsuz etkilere neden olabilmektedirler. Bu nedenle atık plastiklerin geri dönüşümü/geri kazanımı önem kazanmaktadır. Atık plastiklerin kimyasal yapı ve uygulama alanları göz önüne alınarak ve geri dönüşümlerini desteklemek amacıyla oluşturulan kodlama sisteminin gösterimleri aşağıda verilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Plastik türleri kodlama sistemi

2.1. Atık Plastiklerin Geri Dönüşümü/Geri Kazanımı

Atık plastiklerin geri dönüşümü/geri kazanımı giriş bölümünde de bahsedildiği gibi birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül geri dönüşüm olmak üzere dört ana kategoriye ayrılabilir. Tablo 2.1’de plastiklerin geri dönüşüm özellikleri ve geri kazanım oranları verilmiştir. Tablo incelendiğinde en yüksek geri kazanım oranı PET tipi atık plastiklerde görülmüştür, bunu sırasıyla HDPE ve LDPE izlemektedir.

Tablo 2.1. Plastikler türlerinin geri dönüşüm potansiyeli ve geri kazanım oranları

Plastik Tipi	Geri Dönüştürülebilirlik Durumu	Geri Dönüşüm Sonrası Elde Edilen Ürün Formu	Geri Kazanım Oranı (%)
PET	Evet	Bina yalıtımı, halı malzemesi, içecek şişeleri, giyecek ve yastık dolgu malzemesi	19,5
HDPE	Evet	Kompost ve geri dönüşüm kutuları	10
PVC	Hayır		0
LDPE	Çoğunlukla hayır	Pelet levhalar, çöp kutuları	5
PP	Bazen	Pelet levhalar, borular, çöp kutuları, mandal	1
SS	Bazen	Geri dönüşüm kutusu	1
Diğerleri: polimetil metakrilat, polikarbonat vb.	Hayır	Geri dönüşüm kutusu	Değişken

Birincil geri dönüşüm diğer adıyla kapalı döngü geri dönüşüm yöntemi, atık plastiklerin orijinal yapısında yeniden kullanılmasıdır. Bu yöntemde atık plastiklerin temiz ve kontamine olmamaları gerekmektedir. Birincil geri dönüşüm, basit ve düşük maliyetli olması sebebiyle çokça tercih edilmektedir; ancak bu yöntemle tek tip atığın geri dönüşümü mümkündür ve yeniden kullanım döngüsü sınırlıdır.

Mekanik geri dönüşüm olarak da adlandırılan **ikincil geri dönüşüm**, atık plastiklerin kesme, parçalama, yıkama vb. gibi fiziksel yöntemlerle yeni plastik malzemelere dönüştürülmesi işlemidir. Heterojen atıkların bu yöntemle geri dönüştürülmesi çok zordur ve atıkların nispeten temiz olmaları gerekmektedir. Atık plastikler öncelikle ayıklanır, temizlenir ve kurutulur. Bu ön işlemlerden geçen atık plastikler, ardından ekstrüzyon kullanılarak granül haline getirilmekte ve kolay bir şekilde yeniden işlenebilmektedir. Ekstrüzyon, plastiğin erime noktasına kadar ısıtılıp içinde vida bulunan bir silindirden geçirilerek yeniden şekillendirilebildiği bir işlemdir (Singh vd., 2017). İkincil geri dönüşüm boyunca temel polimer değişime uğramaz ancak reçinenin molekül ağırlığında azalma meydana gelmektedir. Bu azalmadan dolayı her döngüde elde edilen ürünün esneklik ve dayanıklılık gibi özelliklerinde bozulma meydana gelmektedir. Yeniden eritilip işlenemedikleri için termoset plastiklerin geri dönüşümü için mekanik geri dönüşüm uygun değildir. Yalnızca termoplastikler bu geri dönüşüm yöntemi ile yeni ürünlere dönüştürülebilmektedirler.

Birincil ve ikincil yöntemler, sürdürülebilir enerji üretimine katkısı olmayan yöntemlerdir (Banar vd., 2023). Polimerin kimyasal yapısında bir değişiklik meydana

geldiğinden kimyasal geri dönüşüm olarak da adlandırılan **üçüncül geri dönüşüm**, atık plastiklerin monomerlere tam depolimerizasyonu veya oligomerlere kısmi depolimerizasyonu ile sonuçlanan süreçtir. Üçüncül geri dönüşüm sonucunda genellikle sıvılara veya gazlara dönüşen atık plastikler, yeni petrokimyasalların ve plastiklerin üretiminde hammadde olarak kullanılarak yeniden polimerize edilebilmektedirler. Üçüncül geri dönüşüm hidrojenasyon, gazlaştırma, kimyasal depolimerizasyon, piroliz, hidrokraking gibi yöntemleri içermektedir. Termoliz (termal bozunma) yüksek sıcaklıkta ve oksidatif olmayan bir ortamda gerçekleştirilir ve üçüncül geri dönüşümün en umut verici süreçlerinden biri olarak kabul edilir. Termoliz süreçleri piroliz, gazlaştırma ve hidrojenasyon olarak üçe ayrılabilir. Piroliz, oksijen yokluğunda gerçekleşen termal bozunma işlemidir. Kullanılan reaktör ve çalışma koşullarının yanı sıra kullanılan hammaddenin miktarı ve niteliği, plastik atıkların pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünleri etkilemektedir. Sıvı ürünler doğrudan ya da benzin, dizel ve motor yağı ile karıştırıldıktan sonra yakıt olarak kullanılabilir. Aromatikler, izoparafinler, olefinler, propan ve oktan, heptan ve bütan gibi parafinler yaygın olarak elde edilen sıvı ürünlerden bazılarıdır. Devam eden kraking sonucu daha hafif hidrokarbonlar ile katı üründen kaynaklanan bazı uçucu kirleticiler, piroliz gaz ürünlerini oluşturmaktadır (Kumar vd., 2021). Piroliz katı ürünü, temel olarak reaksiyon süresince oluşan az miktardaki hidrojen ve değişken miktarda başka elementler içeren karbonlu ürüne karşılık gelen karbondan oluşmaktadır. Piroliz sıcaklığındaki artış, sıvı ve gazlar gibi proses ürünlerinde artış gösterirken, katı ürün verimini düşürmektedir. Genel olarak düşük sıcaklıkta yavaş ısıtma hızı ve uzun reaksiyon süresi piroliz prosesinde katı ürün oluşumunu artırmaktadır. Katı ürünün yüzey alanı ve karbon içeriği de piroliz sıcaklığına bağlı olarak artma eğilimindedir. Kullanılan plastik türü de katı ürün verimini değiştirmektedir. Katı ürün çeşitli çevre ve enerji uygulamalarında, aktif karbon ve karbon nanotüp gibi malzemelerin üretiminde ham madde olarak kullanılabilme, yanma ve gazlaştırma için yakıt olarak kullanılabilme potansiyelinin yanı sıra, kentsel ve endüstriyel atıksu ve gazlardan ağır metal adsorpsiyonu gibi çeşitli çevresel uygulamalarda da kullanılabilir (Achilias vd., 2012; Sethi, 2016; Schyns ve Shaver, 2021; Zheng vd., 2023; Jung vd., 2023; Banar vd., 2023). Pirolizin avantajı, kirli ve türlerine göre ayrıştırılmamış atık plastikleri geri dönüştürmesidir. Piroliz aynı zamanda toksik olmayan ve çevresel olarak zararlı emisyonlara sahip olmayan, yakma işlemiyle karşılaştırıldığında daha çevre dostu bir yöntemdir. Genel olarak kimyasal geri

dönüşümün en büyük avantajı, heterojen ve kontamine olmuş atık plastiklerin kısa bir ön arıtım işleminden sonra gerçekleştirilebilmesidir (Maitlo vd., 2022).

Gazlaştırma, atıkları dönüştürerek sentez gazı üreten termokimyasal bir atık-gaz dönüşüm tekniğidir. Sentez gazı veya diğer adıyla sin-gaz, esasen hidrojen (H_2) ve karbon monoksit (CO) kombinasyonudur; ayrıca metan (CH_4), karbondioksit (CO_2) ve ayrıca iz miktarda etan (C_2H_6), etilen (C_2H_4) ve asetilen (C_2H_2) içermektedir. Gazlaştırma, güç santrallerindeki ekserji kaybını azaltabilen H_2 ürettiği için diğer termokimyasal tekniklere göre tercih edilmektedir. Gazlaştırma su, buhar veya hava gibi ortamlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal gazlaştırmada, konvansiyonel gazlaştırmadan farklı olarak süperkritik veya subkritik su kullanılırken, konvansiyonel gazlaştırmada buhar veya hava kullanılmaktadır. Plastik gazlaştırması, öncelikle H_2 -zengin sin-gaz ve aromatik kömür üreten başka bir plastik atık değerlendirme tekniği gibi görünmektedir. Bu ürünlerin konsantrasyonu, bileşimi ve çeşidi, katalizör yükü, kalış süresi, besleme konsantrasyonu ve sıcaklık gibi gazlaştırma koşulları ile plastiklerin fizikokimyasal özellikleri tarafından belirlenmektedir (Kumar vd., 2021; Banar vd., 2023).

Hidrokraking olarak da adlandırılan hidrojenasyon yönteminde yüksek basınç altında H_2 'nin eklenmesi ve kullanılan katalizörlerin yardımıyla, uzun zincirli hidrokarbon molekülleri küçük moleküllere parçalanmaktadır. Hidrojenasyon reaksiyonları genellikle kesikli bir karıştırmalı otoklav veya kapalı bir tüp reaktörde gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon ürünleri olarak katı kalıntı, tetrahidrofuran ekstraksiyonu ile elde edilen asfalten ve pre-asfaltenleri içeren sıvı, n-heptan, n-pentan veya n-heksan gibi bir çözücü ile ekstraksiyon ile elde edilen düşük moleküler ağırlıklı bir sıvı fraksiyon olan yağ ve gaz elde edilmektedir (Kumar vd., 2021; Banar vd., 2023).

Dördüncül geri dönüşüm veya enerji geri kazanımı, atıkların geri dönüştürülmesinin mümkün olmadığı durumlarda plastiklerin enerji içeriğinin ısı, buhar veya elektrik olarak geri kazanılması anlamına gelir. Bu yöntem organik maddelerin hacmini azaltmanın da etkili bir yoludur. Ham petrol kullanılarak üretildiklerinden, plastikler yüksek termal değere sahiptir ve yandıklarında termal enerji yayarlar. Atık plastik yakmanın ana ürünleri CO_2 ve sudur, ancak, plastik bileşimi ve yakma koşullarındaki değişiklikler nedeniyle polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) ve CO gibi toksik emisyonlar da oluşabilmektedir. Bu yöntem ile atık plastiklerden önemli ölçüde enerji elde edilmektedir ancak, klor içeren polimerlerin yakılması sonucunda dioksinlerin salınımı gibi sağlık riskleri de bulunmaktadır (Achilias vd., 2012; Sethi,

2016; Schyns ve Shaver, 2021; Zheng vd., 2023; Jung vd., 2023). Tablo 2.2’de atık plastiklerin geri dönüşüm yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları karşılaştırılmıştır.

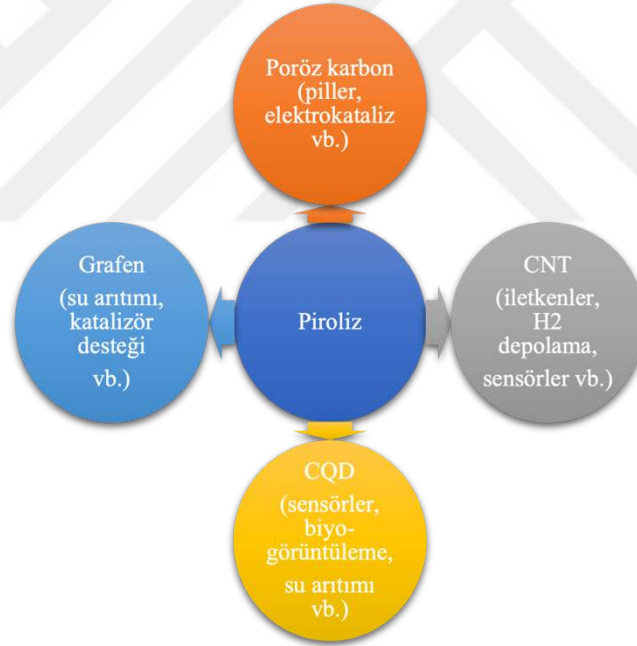
Tablo 2.2. Atık plastiklerin geri dönüşüm yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Geri dönüşüm prosesi	Avantajlar	Dezavantajlar
İkincil geri dönüşüm	Sera gazları azalır. Karbon ayak izi azalır. %20-50 pazar ücretlerinde tasarruf edilir.	Sadece tekil olarak plastik türlerine uygulanabilir. Yüksek kalitede ürünler elde etmek için uygun hazırlama, yıkama ve ayırma gereklidir.
Piroliz	Dioksin oluşumu önlenir. Ön arıtım gerekmez. Baca gazı arıtımı gerekli değildir. Yüksek ısı değerli yakıt üretilir.	Tüm ürün verimlerinin tahmini, içsel reaksiyon yollarına ilişkin bilgi eksikliği nedeniyle mümkün değildir.
Gazlaştırma	Az miktarda kül içeren büyük miktarda sentez gazı ve büyük miktarda kül içeren çar oluşur.	Yüksek işletme maliyeti gerekir. Sentez gazının yaklaşık %0,1-10’u katrandan oluşur. Ekipman ve yöntemin her ikisi de katran tarafından engellenir. Yüksek çalışma sıcaklıkları gereklidir.
Hidrojenasyon	Nispeten düşük enerji gereksinimi vardır. Kararlı, doymuş ve yüksek kaliteli ürünler oluşur.	Yüksek işletme ve yatırım maliyeti vardır. PVC’nin hidrojenasyon sonra zehirlenme etkisi görülür. Yüksek hidrojen (H ₂) maliyeti vardır. Karmaşık bir teknolojisi vardır.

Ayrıca atık plastiklerin döngüsel ekonomi kapsamında farklı sektörlerde ürün olarak değerlendirilmesi üzerine farklı çalışmalar bulunmaktadır. Değerli kimyasal eldesi ve enerji üretiminde yakıt olarak kullanım, adsorban malzeme olarak kullanım, yapı sektöründe kullanım, karbonlu malzemelere dönüşüm ve tekstil sektöründeki uygulamalar bu çalışmalara örnek olarak verilebilir. Bu tez çalışmasında da gerçekleştirilen, atık plastiklerin pirolizi yoluyla katma değeri yüksek karbonlu malzemelerin üretimi mümkündür. Bu malzemelere örnek olarak grafen, poröz karbon, karbon nanotüp (carbon nanotube, CNT) ve karbon kuantum noktaları (carbon quantum dot, CQD) örnek olarak verilebilir. Şekil 2.2’de atık plastiklerin pirolizi ile üretilen karbonlu malzeme türleri ve kullanım alanları gösterilmiştir (Banar vd., 2023). Atık plastiklerden grafen ve türevlerinin sentezi ile ilgili çalışmalar Bölüm 4’te verilmiştir.

Atık plastiklerin pirolizi sonucu oluşan karbonlu katı ürünün gözenekliliğinin artırılması ve gözenek yapısının iyileştirilmesi için piroliz sırasında ya da sonrasında potasyum hidroksit gibi kimyasallarla alkali aktivasyon sonucunda poröz karbon elde edilmektedir. Poröz karbonlar sıvı ve gaz fazında kirletici adsorpsiyonu, süper kapasitör

elektrotları ve lityum-iyon pillerde verimli ve kararlı anot malzemesi olarak kullanılabilir. Plastik atığın pirolizi sonucu elde edilen gaz ürün, CVD yöntemi ile CNT üretiminde kullanılabilir. CVD işlemleri, bir fırında Fe, Co ve Ni gibi katalizörlerin üzerinden belirli bir oranda hidrokarbon ihtiva eden bir gaz akışının geçirilmesini içermektedir. Karbon öncüsü, metal katalizörlerin yüzeyinde ayrışmakta ve metali tamamen kapsülleyen katı karbon yerine, katalizörün yalnızca bir tarafında çökmektedir. Atık plastiklerin pirolizi sonucu elde edilen karbonlu malzemelerden biri de sıfır boyutlu nanomalzemelerden olan floresans CQD'lerdir. CQD'lerin sentezlenmesi için atık plastiklerin yaklaşık 400 °C'de piroliz işlemi gerçekleştirilmektedir. Elde edilen katı ürün, organik veya su gibi farklı çözücü ve ultrason gibi proseslerle CQD'lere dönüştürülmekte ya da çözücü ve termal proses aynı anda gerçekleştirilmektedir (Banar vd., 2023).

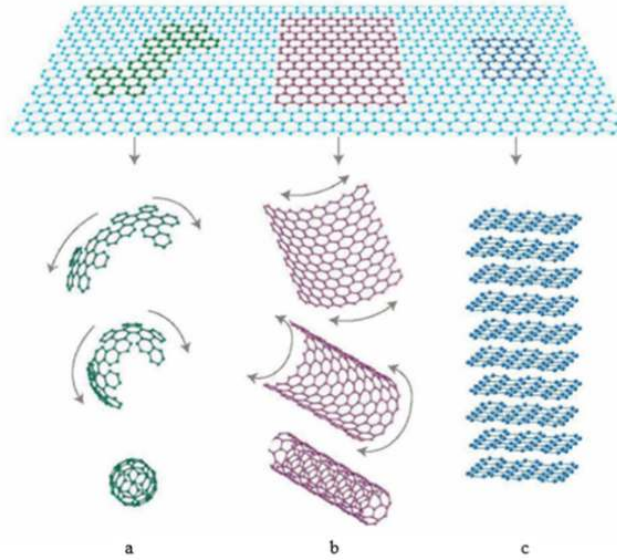


Şekil 2.2. Plastiklerden elde edilen karbonlu malzemeler ve kullanım alanları

3. GRAFEN

Tüm kimyasal elementlerin en dikkat çekici olanlarından biri olan karbon, bilinen ilk elementlerdendir. Karbonlu malzemelerin birçok farklı uygulama için kullanılması, malzemelerin karbon atomları arasındaki kimyasal bağlardan nano yapılarına, kristalit hizalamasına ve mikro yapılara kadar uzanan benzersiz çeşitlilikteki yapı ve özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Grafit karbon elementinin üç boyutlu (3D) kristal formlarından birisidir ve yalnızca sp^2 hibridleşmiş bağlardan ve lamel (katmanlı, düzlemsel) bir yapıdan oluşmaktadır. Her katmanda karbon atomları, 0,142 nm (sp^2 hibridizasyon) aralıklı altıgen bir örgüde düzenlenmiştir ve düzlemler arasındaki mesafe 0,335 nm'dir (Zhen ve Zhu, 2018).

Karbonun tüm grafitik formlarının öncüsü olan **grafen** ise bal peteğine benzer bir yapıda, altıgen bir düzen oluşturan sp^2 hibridize karbon atomlarına sahip kristal iki boyutlu (2D) malzemeden oluşur (Geim ve Novoselov, 2007). Grafen; fulleren (C60), karbon nanotüp (CNT), grafit, grafın ve diğer ilgili malzemeler dahil olmak üzere karbonun diğer allotroplarının temel yapısal unsurudur (Şekil 3.1). Ortak yapıları sayesinde grafitik karbon nanomalzemeler benzer bazı özelliklere sahip olmalarına rağmen farklı boyut ve şekillerinden kaynaklanan önemli farklılıkları da bulunmaktadır.



Şekil 3.1. Grafenin farklı şekil yapılarına göre isimlendirilmeleri
(a) fulleren (C60), (b) CNT, (c) grafit

Grafen, 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nde Andre Geim ve öğrencisi Konstantin Novoselov tarafından keşfedilmiştir. Aynı yıl Science dergisinde mekanik

eksfoliyasyon yöntemi ile sentezledikleri grafen ve onun alan etkili transistör özellikleri ile ilgili ilk makalelerini yayımlamışlardır. Bu keşifle birlikte grafen elektronikte bir sonraki devrimin kökeninde yer alacak harika bir malzeme olarak görülmeye başlanmıştır. Geim ve Novoselov ikilisi ise "İki boyutlu malzeme grafenin keşfi ve grafenle yaptıkları çığır açan deneyleri için" 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmışlardır (Geim ve Novoselov, 2007; Raghavan 2017). Grafen; grafen oksit, kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen ve çift katmanlı grafen gibi şekillerde bulunabilir.

Grafen, optik şeffaflık, elektrik iletkenliği, mekanik dayanıklılık ve termal iletkenlik açısından birçok üstün özelliğe sahiptir. 2D yapıya ve sıfır bant aralığına sahip olması sayesinde tek katmanlı grafen neredeyse şeffaftır ve geçirgenliği $T \approx \%97,7$ 'dir. Katman sayısının artmasıyla birlikte şeffaflık azalmaya başlar ve her bir ek katman sayısı geçirgenliğin $\%2,3$ oranında düşmesine neden olur. Buna ek olarak, hızlı bir şekilde hareket eden taşıyıcılar, yüksek elektriksel alan uygulamadan hızlı bir foto-tepki sağlar. Grafen bu iyi optik özellikleri sayesinde sensörler ve şeffaf elektrotlar gibi optoelektronik cihazlarda kullanılabilmektedir. Grafen, güçlü kovalent bağlara ve sıkıştırılmış bir yapıya sahip olması sayesinde mekanik özellikleri ile de ön plana çıkmaktadır. Çeliğin $0,2$ TPa'lık Young modülünden beş kat daha yüksek olan 1 TPa'lık Young modülü ile dünyadaki en güçlü malzeme olarak kabul edilen tek katmanlı grafen, 130 GPa'lık gerilme mukavemetine sahiptir. Benzersiz elektronik yapısı grafene elektronik açıdan belirgin üstünlükler kazandırır. Ayarlanabilir bant aralığı, yarı iletken ve metal arasında farklı özellikler sunar. Ambipolar elektrik alanının etkisi, yük taşıyıcılarının yaklaşık 10^{13} cm^{-2} 'lik yüksek konsantrasyona ve $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'den fazla hızlı hareketliliğe sahip olmasını sağlar. Bu nedenle grafen, balistik taşıma, büyük akım sürdürülebilirliği, doğrusal akım-voltaj özellikleri ve devasa düzlem içi elektrik iletkenliği gerektiren nano boyutlu transistörlerin ve elektroniklerin uygulanması için ideal bir seçim olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca grafen, sağlam kovalent bağları nedeniyle mükemmel termal özellikler gösterir. Grafenin termal kararlılığı, yüksek sıcaklık altında bile belirgindir. Termal iletkenliği oda sıcaklığında (500 W/m K) bakırdan (401 W/m K) daha fazladır (Bolotin vd., 2008; Lee vd., 2008; Randviir vd., 2014; Magne vd., 2021). Ayarlanabilir termal iletkenliğe sahip grafen, iyi termal iletkenliğin gerekli olduğu soğutma uygulamalarında kullanılabileceği gibi, zayıf termal iletkenliğin tercih edildiği termoelektrik uygulamalarda da kullanılabilir. $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık geniş teorik spesifik yüzey alanına, iyi

inertliğe ve belirgin geçirimsizliğe sahip grafen, korozyona karşı direncini artırmak için kaplama olarak, enerji depolama alanında ve katalizörleri ve ilaçları kapsüllemek için kataliz ve biyotıp alanlarında değerlendirilebilir (Phiri vd., 2017).

Tablo 3.1’de grafen ve türevlerinin farklı uygulamalarda kullanılırken hangi özelliklerinin daha önemli olduğuna dair bir özet verilmiştir.

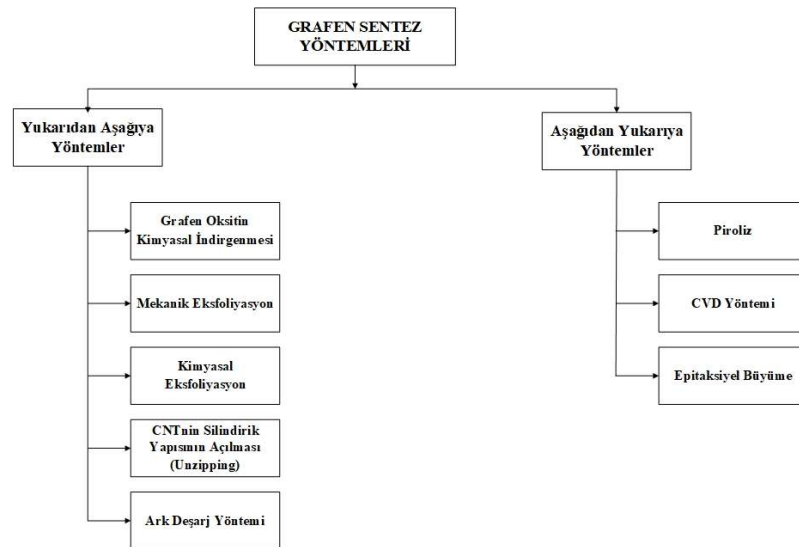
Tablo 3.1. Grafenin özelliklerinin farklı uygulamalar için önemi (Edwards ve Coleman, 2012)

	Elektrik iletkenliği	Güç	Esneklik	Yüzey alanı	Şeffaflık	Termal iletkenlik	Kimyasal inertlik	Gaz geçirimsizliği
Transistörler	✓	X	X	X	X	X	✓	X
Enerji depolama cihazları	✓	X	X	✓	X	X	✓	X
Elektrotlar	✓	O	O	O	O	X	✓	X
Elektriksel olarak iletken mürekkepler	✓	X	✓	X	O	X	✓	X
Polimer kompozitler	✓	✓	✓	✓	O	✓	✓	O
Sensörler	✓	X	O	X	X	X	✓	O

✓: Önemli, X: Göreceli önemsiz, O: Bazı durumlarda önemli

3.1. Grafen Sentez Yöntemleri

Grafen ve türevlerinin sentezi için kullanılan yaklaşımlar yukarıdan aşağıya (top-down) (yıkım) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) (inşa) olmak üzere iki şekilde incelenebilir. Şekil 3.2’de bu yaklaşımlar doğrultusunda gerçekleştirilen yöntemler listelenmiştir.



Şekil 3.2. Grafen sentez yöntemleri

Bu yöntemler birbirleriyle karşılaştırıldıklarında bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Tablo 3.2’de bazı yöntemler ile ilgili özet bilgiler verilmiştir.

Tablo 3.2. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya grafen sentez yöntemlerinin özeti (Phiri vd., 2017; Mbayachi vd.,2021; Olatomiwa vd., 2022)

Yöntem	Katman Sayısı	Grafen boyutu	Avantaj	Dezavantaj
Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi	-	nm ila μm	Ölçeklenebilir yöntem Yüksek işlenebilirlik Yüksek verim Nispeten uygun maliyet	Zayıf elektrik/elektronik özellikler, zaman alıcı, toksik kimyasalların kullanımı, grafene indirgeme sadece kısmi olarak gerçekleşmekte
Mekanik eksfoliyasyon	Birkaç katmanlı	μm ila cm	Modifiye edilmemiş ve büyük boyutlu grafen levha sentezi	Çok küçük ölçekte üretim
Kimyasal eksfoliyasyon	Tek ila birkaç katman	500-700 nm	Grafenin yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir	Kullanılan iyonik çözeltilerin yüksek maliyette olması
CNT’in silindirik yapısının açılması	Çoklu katman	Birkaç mikrometre uzunluğunda nano şeritler	Boyut, başlangıçta kullanılan nanotüpe bağlıdır	Pahalı ve oksitlenmiş grafen
CVD yöntemi	Birkaç katmanlı	cm	Büyük boyut ve yüksek kaliteli ürün	Küçük ölçekte üretim
Epitaksiyel büyüme	Birkaç katmanlı	cm boyutuna kadar	Çok büyük bir alanı kaplayan saf grafen	Çok küçük ölçekte üretim

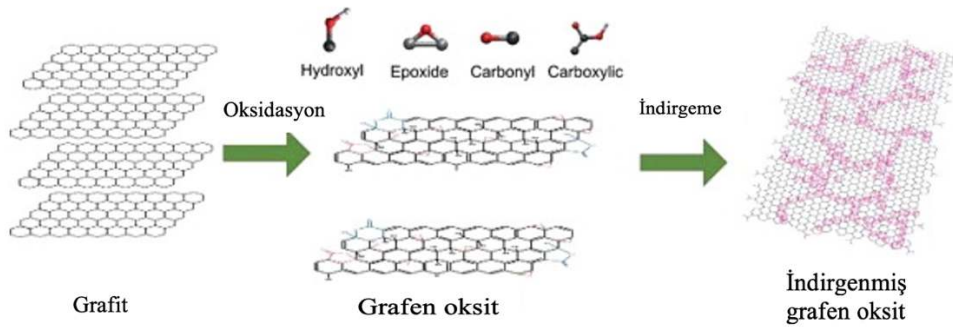
3.1.1. Yukarıdan aşağıya (top-down) yöntemler

Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi, mekanik eksfoliyasyon, kimyasal eksfoliyasyon, CNT’nin kimyasal yapısının açılması (unzipping) ve ark deşarj gibi yukarıdan aşağıya yaklaşımını kullanan yöntemler, nano boyutlu grafen sentezlemek için yığın grafit gibi daha büyük karbon kaynaklarının katmanları arasındaki van der Waals kuvvetlerini eksfoliye ederek ya da soyarak kırmaktadır. Yukarıdan aşağıya yöntemler farklı ölçeklere uygunluk, substrat transferine gerek olmaması ve aşağıdan yukarıya üretim sürecine kıyasla maliyet etkinliği ve yüksek tekrarlanabilirlik gibi avantajlara sahiptir. Ancak tutarlı özelliklere sahip ürünler sentezlemedeki zorluk, düşük verime sahip olma ve doğal grafitin Avrupa’nın kıt malzemeler listesinde yer alan sınırlı bir kaynak olması ve kullanımdan önce madencilik ve işleme gerektirmesi gibi

dezavantajlara sahiptir (Edwards ve Coleman, 2013; Zhang vd., 2019; Lee vd., 2019; Ikram vd., 2020).

3.1.1.1. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi

Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi en çok ilgi gören grafen elde etme yöntemlerinden birisidir. Grafit oksit, Straudenmaier, Brodie veya Hummers yöntemlerinde konsantre asitler ve güçlü oksidanlar kullanılarak grafitin oksidasyonu yoluyla sentezlenmektedir. Bu üç yöntem arasında en yaygın kullanılan süreç Hummers yöntemidir. Grafen, bu yöntemlerden biriyle sentezlenen grafit oksidin grafen okside eksfoliye edilmesi ve ardından grafen üretmek için grafen oksidin indirgenmesiyle elde edilir. Elde edilen malzeme, tam indirgeme sağlanamadığından genellikle grafen yerine indirgenmiş grafen oksit ya da işlevselleştirilmiş grafen olarak adlandırılmaktadır. Grafit oksit, termal işlemler kullanılarak veya sonikasyon yoluyla grafitten daha eksfoliye edilebilmektedir ve üretilen grafen oksit daha sonra termal veya kimyasal yöntemler kullanılarak indirgenebilir (Şekil 3.3). Grafen oksit, grafen katmanlarının sp^2 hibridizasyonunu bozan fonksiyonel gruplar nedeniyle elektriksel olarak yalıtkandır, bu nedenle etkili indirgeme, malzemenin arzu edilen elektriksel özelliklerini geri kazanmada önemli bir adımdır (Edwards ve Coleman, 2013).

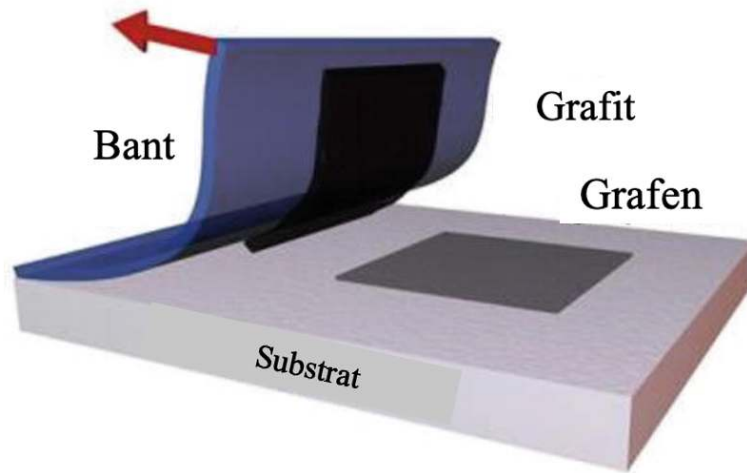


Şekil 3.3. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi yönteminin sentez adımları (Phiri vd., 2017)

3.1.1.2. Mekanik eksfoliyasyon

Novoselov ve Geim tarafından 2004 yılında geliştirilen ve "Scotch-tape (selo bant) yöntemi" olarak da bilinen mekanik eksfoliyasyon yöntemi, yüksek saflıktaki yığın grafitin bir selo bant kullanılarak çok ince, birkaç veya tek katmanlı grafene ayrılmasından oluşur. Bu yöntemde selo bant yığın grafitin yüzeyine kesite dik bir kuvvet

(normal force) uygulamaktadır. Bu kesite dik kuvvetin defalarca tekrarlanması sonucunda, grafitik katman gittikçe incelmekte ve nihayetinde tek katmanlı grafen haline gelmektedir (Şekil 3.4). Bu yöntem ile yüksek kaliteli ve geniş alanlı grafen pulları hazırlamak mümkündür. Novoselov ve Geim bu yöntemi kullanarak hazırladıkları grafen örnekleri ile grafenin birçok olağanüstü özelliğini keşfetmişlerdir. Mekanik eksfoliyasyon; grafen sentezinin basit bir şekilde gerçekleşmesi, tüm sentez sürecinin sadece birkaç dakika sürmesi ve herhangi bir özel alet ya da ek kimyasal gerektirmemesi nedeniyle grafen sentezlemenin ekonomik bir yolu olarak kabul edilen ve en erken bulunan yöntemlerden birisidir. Ancak bu yöntemin laboratuvar ölçeğinde olması, yoğun iş gücü gerektirmesi ve zaman alıcı olması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Soldano vd., 2010; Whitener Jr ve Sheehan, 2014; Yi ve Shen, 2015).



Şekil 3.4. Mekanik eksfoliyasyon yönteminin çalışma prosedürü (Rudrapati, 2020)

3.1.1.3. Kimyasal eksfoliyasyon

Mekanik eksfoliyasyon gibi, kimyasal eksfoliyasyon da grafen üretimi için yaygın kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntem, çözelti içinde dağılmış olan grafit katmanları arasına büyük miktarda alkali iyonlarının eklenmesi ilkesine dayanmaktadır. Yöntem iki adımdan oluşmaktadır. Grafit katmanları arasındaki zayıf Van der Waals bağları, grafit katmanları arasına giren alkali iyonları tarafından kırılır. Ardından, sonikasyon veya hızlı ısıtma uygulanarak grafit tek veya çok katmanlı grafene eksfoliyasyon edilir. Genellikle, tek katmanlı grafen veya grafen oksit eldesi için ultrasonikasyon işlemi

kullanılırken, çok katmanlı grafen/grafen oksit eldesi için yoğunluk gradyanlı ultrasantrifüjleme kullanılmaktadır (Lonkar vd., 2015; Ikram vd., 2020).

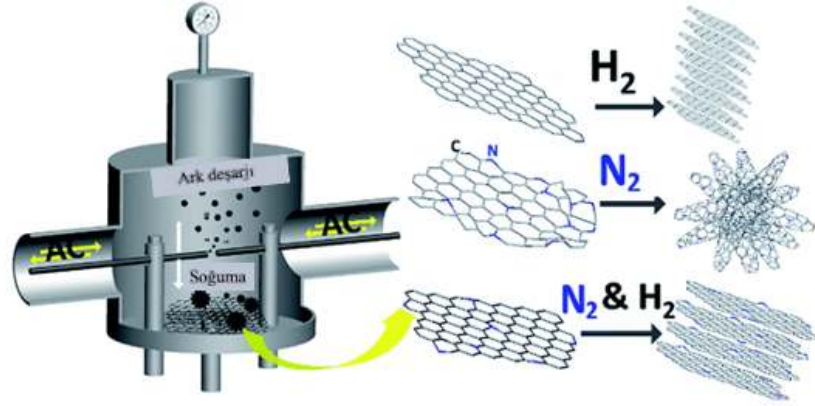
3.1.1.4. CNT'nin silindirik yapısının açılması (unzipping)

CNT'nin silindirik yapısının açılması yöntemi kullanılarak hem tek duvarlı hem de çok duvarlı CNT'ler açılır ve yarı tek boyutlu grafenden oluşan dar şeritler, diğer adıyla grafen nanoribbonlar sentezlenir. Yöntemde, C-C bağı eksenel veya boyuna yönde kırmak için yüksek bir gerinim oranına (high strain rate) ihtiyaç vardır. CNT'lerin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı bu yöntemde kontrol edilebilir genişliğe sahip (<50 nm) grafen nanoribbonlar üretmek için kimyasal saldırı (attack), oksidasyon, hidrotermal işlem, interkalasyon-eksfoliyasyon, katalitik kesme, plazma aşındırma, organik çözücü açma (organic solvent unzipping), mikrodalga ısıtma ve lazerle indüklenen yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemler, oksidasyon, iyonik veya fiziksel kuvvetler yoluyla elde edilebilen C-C bağlarını kırar. İdeal olarak grafen nanoribbonlar kontrol edilebilir bir genişliğe, yüksek verime ve pürüzsüz kenarlara sahip olmalıdır. Bu, rastgele oksidasyon yerine 'atomik düzeyde hassas bir kesim' gerektirir (Edwards ve Coleman, 2013; Lee vd., 2019).

3.1.1.5. Ark deşarj yöntemi

Grafen üretimi için kullanılan yukarıdan aşağıya yöntemlerden bir diğeri olan ark deşarj yönteminde, elektrik ark odası/fırını genellikle su soğutmalı çelik bir vakum odası içinde zamanla malzemesini kaybeden grafitten oluşan çubuk şeklinde bir anot ve katot barındırır. Elektrik ark odasının iç kısmı He, H₂, Ar, NH₃ ve CO₂ gibi farklı türlerdeki gazlardan veya bunların karışımlarından oluşan bir atmosfer olabileceği gibi sıvı bir ortam da olabilmektedir. Elektrik ark odasının bu iç ortamının olası farklılığı sentezlenen grafenin tipini doğrudan etkilemektedir. Örneğin, ark odasının bu iç ortamının NH₃-He deşarj atmosferi olduğu durumlarda nitrojen katkılı grafen üretilebilirken, CO₂-He atmosferinde yüksek dispersiyon ve elektrik iletkenliğine sahip grafen elde edilebilmektedir. Yöntem uygulandığı sırada, elektrotlar birbirine temas ettiği anda içinden sabit bir doğru akım ya da alternatif akım geçer. Uygulanan elektrik akımı, 3727-5727 °C'ye ulaşan yüksek sıcaklıklı bir plazma üretmek için ortamı ayrıştırır. Akım geçerken anot buharlaşmaya başlar ve plazma oluşumu gerçekleşir. Grafen bu plazmada oluşur ve odanın yan tarafında siyah kurum olarak birikir (Şekil 3.5). Süreç genellikle

grafene ek olarak CNT'lerin ve diğer karbon yapılarının oluşumuyla sonuçlanır ve bu da üretim sürecinin genel verimliliğini azaltır (Wang vd., 2010; Subrahmanyam vd., 2009; Deng vd., 2016; Lee vd., 2019; Kumar vd., 2021).



Şekil 3.5. Farklı atmosferik koşullarda grafen sentezlemek için kullanılan ark deşarj tekniğinin mekanizmasının şematik modeli

3.1.2. Aşağıdan yukarıya (bottom-up) yöntemler

Piroliz, CVD ve epitaksiyel büyüme gibi aşağıdan yukarıya yaklaşımını kullanan yöntemler karbon içeren alternatif kaynaklardan grafen ve türevlerinin sentezlenmesinde kullanılır. Bu yöntemlerde, iyi kalitede grafen ve türevlerini üretmek için yüksek seviyelerde grafitleşme gerçekleşmesi gerektiğinden, genellikle yüksek sıcaklık koşullarında çalışma gerekmektedir. Aşağıdan yukarıya yöntemler yukarıdan aşağıya yöntemlere kıyasla daha yüksek maliyetli, daha düşük verimli ve ölçeklenebilirliğin daha zor olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bunun yanı sıra karşılaşılan bir diğer zorluk da CVD ve epitaksiyel büyüme yöntemleriyle sentezlenen grafen ürününün tercih edilen bir başka alt tabakaya aktarılması ihtiyacının olmasıdır (Edwards ve Coleman, 2013; Zhang vd., 2019; Lee vd., 2019; Kumar vd., 2021).

3.1.2.1. Piroliz

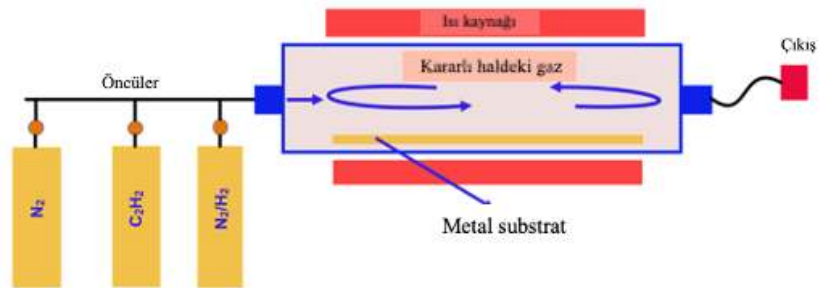
Endotermik bir süreç olan piroliz, malzemelerin termal ayrışma yoluyla hava veya oksijen gibi reaktif gazların yokluğunda yüksek sıcaklıklarda (300-900 °C) sıvı ya da pirolitik yağ, katı kalıntı (kömür, char) ve gaz gibi ürünlere dönüştürüldüğü bir geri dönüşüm/ileri dönüşüm tekniğidir. Piroliz, termal ve katalitik olarak gerçekleştirilebilmektedir (Miandad vd., 2016). Termal ya da diğer adıyla katalitik olmayan piroliz, herhangi bir katalizör kullanılmayan endotermik bir süreçtir. Katalitik

piroliz süreci ise bir katalizör kullanılarak gerçekleştirilir. Proses, termal pirolize kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde özellikle plastik atıklarda daha iyi kalitede sıvı yağ ürünlerinin elde edilebilmesinde yüksek potansiyel göstermiştir. Katı kalıntı miktarının da katalizör kullanılan pirolizde arttığı görülmüştür (López vd., 2011; Syamsiro vd., 2014).

Piroliz sürecinde kullanılabilecek hammadde kaynakları arasında tarımsal atıklar, atık lastikler, kentsel katı atıklar, atık plastikler ve ahşap atıklar bulunmaktadır (Dick vd., 2020). Piroliz sonucu elde edilen ürünlerin dağılımı ve kalitesini sıcaklık, bekletme süresi, hammadde bileşimi, katalizör kullanımı, nem içeriği, ısıtma hızı ve parçacık boyutu gibi farklı parametreler etkilemektedir. Ayrıca prosesin gerçekleştirileceği reaktörün de piroliz sonuçlarını etkileyeceği göz ardı edilmemelidir. Sıcaklık, plastiklerin piroliz sürecinde termal kırılmayı ve ikincil reaksiyonunu etkilediği için en önemli faktörlerden biridir. López vd. (2010) çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda üretilen katı kalıntının aynı kaldığını, ancak sıvı ve gaz veriminin değiştiğini bildirmiştir. Sıcaklık artışı ile sıvı verimi azalmakta ve gaz verimi artmaktadır. Ayrıca, sıcaklıktaki artış üretilen sıvı yağın kalitesini de etkilemektedir. Bekletme süresinin piroliz sürecine etkisi sıcaklıktan daha düşüktür. Lopez vd. (2009) yaptıkları çalışmada, daha kısa bekletme sürelerinde, özellikle hammadde PS'den oluştuğunda aromatik hidrokarbonların üretildiğini görmüşlerdir. Ek olarak farklı bekletme süreleriyle benzer karbon zinciri bileşikler üretildiğinden, bekletme süresinin karbon zinciri fraksiyonu üzerindeki etkisi daha az bulunmuştur. Karbon kaynağı olarak kullanılan plastik türü, piroliz işleminden elde edilen ürün çeşidini, miktarını ve kalitesini de etkilemektedir. Siddiqui ve Redhwi'ye (2009) göre, PS plastik, uzun karbon zincirli bileşikler üreten PE ve PP'ye kıyasla daha kısa karbon zincirli bileşikler bulundurduğundan daha az viskoz sıvı yağ üretmektedir. PE ve PP'nin pirolizinden üretilen sıvı yağ yüksek viskoziteye sahiptir. Sogancioglu vd. (2017) çalışmalarında aynı piroliz koşulları altında LDPE tipi atık plastiklerden, HDPE atıklara kıyasla daha yüksek oranda gaz ve katı ürün elde edildiğini, HDPE'den ise sıvı ürünlerin daha yüksek yüzdelerde alındığını gözlemlemiştir. Hammaddedeki nem içeriğinin pirolize etkisi sınırlıdır (Chen vd., 2014). Parçacık boyutu incelendiğinde ise boyut küçüldükçe gaz ürünlerin sıvı ve katı ürünlere kıyasla daha çok arttığı görülmüştür (Luo vd., 2010).

3.1.2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

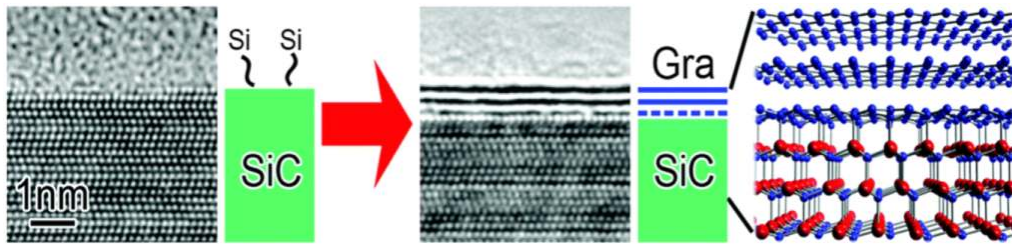
Kimyasal buhar biriktirme tekniği ile sentezlenen grafen ve türevlerinin düşük kusurlu bir yapıya sahip olması ve kontrol edilebilen mimarileri nedeniyle CVD tekniği grafen sentezinde ilgi görmektedir. CVD, besleme gazlarının aktivasyonu, kimyasal reaksiyon, grafen nanomalzemelerinin oluşumu ve uygun bir substrat üzerinde biriktirilmesini içeren dört ana aşamadan oluşmaktadır (Şekil 3.6). Grafen, demir (Fe), bakır (Cu), nikel (Ni) ve platin (Pt) veya bunların alaşımları gibi geçici bir metal substrat üzerinde biriktirilebilmektedir. CVD yönteminde öncül madde olarak metan, etilen ya da asetilen gazları gibi karbon içeriği yüksek olan hidrokarbon içerikli besleyici gazlar kullanılabildiği gibi pentan ve hekzan gibi sıvılar da kullanılmaktadır. Bu yöntemde seçilen substratın tavlama işlemi de önem arz etmektedir. H₂ gazı kullanılarak gerçekleştirilen yüksek sıcaklıktaki tavlama işlemi, H₂'nin atomik hidrojene ayrışmasıyla sonuçlanır, bu sayede kullanılan öncül maddelerin dehidrojenasyonu ile karbon radikalleri metalik substrat üzerinde birikmeye başlar. Grafen büyüme hızı ağırlıklı olarak bu katalizörlerin hidrojen difüzyon hızına ve çözünürlüğüne bağlıdır. Katalizör üzerinde biriktirilen nanomalzemenin türü ve kalitesi; CVD fırını sıcaklığı, reaksiyon süresi, öncül madde (besleme gazı ya da sıvı kaynak), besleme oranı, katalizörler ve bunların molar oranları gibi faktörleri büyük ölçüde bağlıdır. Grafenin büyüme substratından, ilgilenilen bir substrata aktarılması, grafenin kimyasal inertliği nedeniyle zor olabilir ve termal dalgalanmalar da üretilen malzemenin stabilitesini etkileyebilir. Ayrıca, CVD sürecinin karmaşıklığı ve spesifik yöntem için yüksek enerji talepleri bu yöntemin zorluklarından, ancak CVD hala geniş alanlı grafen üretimi için en başarılı yöntemlerden biri olmaya devam etmektedir (Losurdo vd., 2011; Papageorgiou vd., 2017; Al Faruque vd., 2021).



Şekil 3.6. CVD prosesi

3.1.2.3. Epitaksiyel büyüme

Bu yöntem, substratın kristal yapısını genişleten bir katmanın büyümesi işlemini ifade etmektedir (Şekil 3.7). Epitaksiyel büyüme yönteminin en önemli avantajı, CVD yönteminin aksine, transfer gerektirmeyen bir şekilde geniş alanlı grafen üretimini mümkün kılmasıdır. Karbon içeren kristallerin kontrollü olarak grafitleştirilmesini temel alan bir yöntemdir. Grafenin kafes yapısına benzer bir yapıya sahip olan silisyum karbür (SiC), epitaksiyel büyüme yönteminde kullanılan en popüler substrattır. Epitaksiyel büyüme, substratın kristalografik yönelimine bağlıdır ve büyümeden sonra grafeni aktarmak için özel teknikler gerekmez. Genel olarak epitaksiyel büyüme yöntemi kullanılarak grafen sentezlenmesi, Si atomlarının uzaklaştırılmasında etkili olan 800 °C ila 1150 °C civarındaki sıcaklıklarda ultra yüksek vakum koşulları (10^{-9} ila 10^{-10} mbar) altında gerçekleşir. Bu yöntem kullanılarak mükemmel kristal yapıya ve düşük kusur yoğunluğuna sahip yüksek kaliteli grafen üretilebilmektedir. Ancak epitaksiyel olarak büyütülmüş grafende homojenliğin sağlanması zor olabilir ve substrat boyunca ürün kalitesinde farklılıklar meydana gelebilmektedir. SiC substratı üzerinden sentezlenen grafenler, yüksek frekanslı elektronikler, radyasyona dayanıklı cihazlar ve ışık yayan cihazların üretiminde kullanılabilmektedir (Zhang vd., 2019; Lee vd., 2019; Ikram vd., 2020; Riedl vd., 2010).



Şekil 3.7. SiC substratında epitaksiyel büyüme (Zhang vd., 2019)

4. ATIKLARDAN GRAFEN SENTEZİ VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Grafen, doğada katı, sıvı ve gaz halinde bulunan çok çeşitli doğal ve sentetik maddelerden başarıyla sentezlenmiş olup, grafen üretiminde karbon kaynağı olarak kullanılan katı maddelere grafit, bitki ve hayvan kaynaklı biyokütleler ve glikoz, silikon karbür gibi kimyasallar, kömür gibi fosil yakıtlar ya da karbon nanotüp gibi gelişmiş malzemeler örnek olarak verilebilir. Metanol, etanol, toluen ve hidrokarbonlar gibi sıvı ve gaz halindeki karbon kaynakları yoluyla da grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Grafenin ticari düzeyde üretiminde kullanılacak öncül maddenin düşük maliyetli, yüksek karbon içeriğine sahip ve erişilebilir olmasına önem verilmektedir (Kumar vd., 2016; Ikram vd., 2020; Tamuly vd., 2022).

Ancak, küresel grafen üretimindeki artışla birlikte, öncül madde olarak kullanılan yüksek kaliteli grafitte daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır. Grafit, miktarı sınırlı bir doğal kaynak olduğundan ve artan talep neticesinde giderek pahalılaştığından, benzer kalite ve verimde grafen üretebilmek için farklı alternatiflere odaklanılmaktadır. Bu nedenle, organik atıklar, atık plastikler vb. gibi daha sürdürülebilir karbon kaynakları ile grafen ve türevlerinin sentezlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Kullanılan bu atık karbon kaynaklarının başlıca avantajları düşük maliyetli olmaları ve yaygın olarak bulunabilmeleridir (Kumar vd., 2016; Ikram vd., 2020; Tamuly vd., 2022).

Grafen ve türevlerinin, bu tezin konusu olan ve yüksek karbon içeriğine sahip atık plastikler kullanılarak sentezlenmesi incelendiğinde, dört farklı metodun ön plana çıktığı görülmektedir. Bunlar piroliz, ani ısıtma (flash heating) yöntemi, CVD ve hidrotermal yöntemdir. 3.1.2.1 bölümünde anlatıldığı gibi piroliz, malzemelerin inert atmosfer koşullarında, kapalı bir reaktörde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığı sürdürülebilir bir yöntemdir. Bu yöntem, katı atıkların sıvı yakıtlara dönüştürülmesinde etkili olduğundan atık plastiklerin katma değerli yakıtlara dönüştürülmesi için de çokça kullanılmaktadır. Son yıllarda araştırmacılar piroliz yöntemi ile atık plastiklerden grafen sentezlenmesi üzerine çalışmalar yapmaktadırlar. Ani ısıtma, atık plastiklerden grafen sentezlenmesinde kullanılan kolay ve hızlı bir yöntemdir. Bu yöntemde, atıklar kuvars ve seramik tüpün içine yerleştirilir. Atmosferik basınç altında veya hafif bir vakum altında gerçekleştirilebilen yöntemde, her iki uca elektrot görevi gören bakır, grafit veya herhangi bir iletken refrakter malzeme eklenir. Bu elektrotlar, ısıtma işlemi sırasında gazların geçişi için gevşek bir şekilde tutturulur. Enerji kaynağı yardımıyla elektrotlar arasına yüksek voltajlı elektrik deşarjı uygulanarak 3000 K'nin üzerinde bir sıcaklık, kısa bir süre için

sağlanır. Bu süreç sonunda atık plastikler yüksek saflıkta grafene dönüştürülür. 3.1.2.2 bölümünde de değinildiği gibi CVD yöntemi, karbon kaynaklarından saf karbon nanomalzemelerin sentezinde kullanılan popüler bir yöntemdir. CVD yönteminde, hafif hidrokarbonlar, alkol, aromatik bileşikler, polimerler ve diğer karbon kaynakları, besleme malzemeleri olarak kullanılır. Bu teknik, atık plastiklerden grafen sentezi için de çok kullanışlıdır. Hidrotermal yöntem ise, istenilen ürünlerin sentezi için gerekli öncüllerin sulu bir çözelti içinde dağıtıldığı ve basınçlı bir kapalı kaba koyulduğu kolay ve hızlı bir yöntemdir. Öncüllerin ve çözeltinin koyulduğu kap bir elektrikli fırın veya etüvde çözücülerin kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu kolay kullanım ve hızlı sentez süresi nedeniyle, hidrotermal yaklaşım son zamanlarda karbon nanomalzemelerin sentezinde popülerlik kazanmıştır. Bu nedenle, bu yöntem atık plastiklerden grafen sentezi için de çok kullanışlıdır (Dhali vd., 2023).

Yapılan literatür taraması sonucunda grafen ve türevlerinin sentezinde karbon kaynağı olarak atıkları kullanan çalışmaların özetleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1 incelendiğinde atıklardan grafen ve türevlerinin sentezi için piroliz prosesinin çokça kullanıldığı, bunu kimyasal yöntemlerin ve CVD prosesinin izlediği görülmektedir. Farklı türdeki atık plastikler özellikle grafen nanolevha sentezinde karbon kaynağı olarak seçilmiştir. Atık plastikler haricinde meyve atığı, portakal kabuğu, şeker kamışı küspesi gibi organik atıklardan ve atıksu arıtma çamuru gibi proses atıklarından da farklı türlerde grafen sentezi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1. Atıklardan grafen ve türevlerinin senteziyle ilgili yapılan çalışmalar

Proses Adı	Karbon Kaynağı	Ürün	Referans
Piroliz	PP, PE ve PET	Grafen nanolevha	Garg vd., 2022
Piroliz	Atık plastik	Grafen nanolevha	Karakoti vd., 2022
Piroliz	Atık plastik	Grafen nanolevha	Tatrari vd., 2021
Piroliz	Kafur yaprağı	Grafen nanolevha	Liu vd., 2021
Piroliz	Atık plastikler (PP, PE, PS)	Grafen nanolevha	Pandey vd., 2019
Piroliz	Üre, kristal şeker	Azot katkılı grafen	Pan vd., 2013
Piroliz	Atık araba tamponu	TiO ₂ /karbon noktalarla bezeli indirgenmiş grafen oksit	Mohamed ve Alsanea, 2020
Piroliz, sonikasyon	Meyve atıkları	Birkaç katmanlı grafen nanolevha	Pathak vd., 2022
Piroliz, sonokimya	Soğan kabuğu	Nano boyutlu grafen oksit benzeri karbon pulları	Danafar vd., 2021

Tablo 4.1. (Devam) Atıklardan grafen ve türevlerinin senteziyle ilgili yapılan çalışmalar

Atmosferik basınçta kimyasal buhar biriktirme yöntemi (AP-CVD)	Atık plastik	Grafen kristalleri	Sharma vd., 2014
AP-CVD	PS	Milimetre boyutlu grafen	Wu vd., 2013
CVD	Polimetil metakrilat (PMMA)	Grafen	Li vd., 2011
CVD	Kurabiye, çikolata, çimen, plastik, hamamböceği ve köpek dışkısı	Grafen	Ruan vd., 2011
Karbonizasyon, KOH aktivasyonu	Kahverengi pirinç kabuğu	Grafen nanotoz	Sankar vd., 2017
KOH aktivasyonu	Pirinç kabuğu	Birkaç katmanlı grafen	Singh vd., 2017
KOH aktivasyonu, mekanik eksfoliyasyon	Organik atık (fıstık kabukları, ceviz kabukları, badem kabukları)	Birkaç katmanlı gözenekli grafen	Purkait vd., 2017
KOH aktivasyonu, termal işlem	Organik atık katranı	Gözenekli grafen nanohibritler	Li vd., 2020
Hidrotermal karbonizasyon	Ladin kabuğu	Dikey olarak hizalanmış 3D grafen nanolevha dizileri	Sun vd., 2018
Modifiye Hummer metodu	Atıksu arıtma çamuru	Birkaç katmanlı grafen nanolevha	Aquatar vd., 2021
Mikrodalga destekli hidrotermal işlem, sonikasyon ve HNO ₃ ile muamele	Atık kâğıt	Grafen oksit kuantum noktaları	Adolfsson vd., 2015
Kül fırını	Şeker kamışı küspesi, portakal kabuğu	Grafen oksit nanopartikülleri	Hashmi vd., 2020
Otoklav	Ekmek	Yüksek kaliteli tek katmanlı grafen	Panahi-Kalamuei vd., 2020
One-pot redoks sentezi	Atık grafit	İndirgenmiş grafen oksit	Li vd., 2020
One-pot aktivasyon sentez yöntemi	Kâğıt hamuru üretiminden çıkan siyah likör	Kimyasal olarak dönüştürülmüş grafen levhalar	Ding vd., 2020
Ani ısıtma	Atık plastik	Flaş grafen	Algozeeb vd., 2020
Ani ısıtma	Atık plastiklerin pirolizi külü	Flaş grafen	Wyss vd., 2021
Hidroermal yöntem	Atık PET	Birkaç katmanlı grafen	El Essawy vd., 2017

Literatürde, çeşitli atıkların karbon kaynağı olarak kullanılıp grafen ve türevlerinin sentezinin gerçekleştirildiği pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu bölümde ilk olarak atık plastiklerden piroliz yöntemi ile grafen nanolevha senteziyle ilgili çalışmalara yer verilmiştir. Ardından farklı atıklar kullanılarak, farklı yöntemlerle grafen nanolevha elde edilen çalışmalar ve atık plastiklerin karbon kaynağı olduğu grafen türevlerinin senteziyle ilgili çalışmalar verilmiştir.

Pandey vd. (2019), yaptıkları çalışmada grafen nanolevhaların sentezi için **atık plastikler (PP, PE, PS)** ve bentonit nanokil karışımını, 5°C/dk'lık ısıtma hızı ile 400°C'de

N₂ atmosferinde yavaş piroliz işlemine tabi tutmuşlardır. Yavaş piroliz işlemi tamamlandıktan sonra, siyah renkli amorf karbon tipi, kömürleşmiş bir tortu elde edilmiştir. Bu tortu önce bilyalı değirmende öğütülmüş ve elde edilen ultra ince toz daha sonra ikincil bir reaktörde N₂ atmosferinde 750°C'de 10°C/dk'lık ısıtma hızıyla piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Proses sonucunda grafen nanolevha üretilmiştir.

Tattari vd. (2021), grafen nanolevha üretiminde *karışık atık plastikleri* kullanmışlardır. Ortalama boyutu 4 mm x 5 mm olan ince plastik pulları elde etmek için parçalama işlemi yapılmıştır. Parçalanmış plastikler daha sonra sıradan bir sabun çözeltisi ve plastiklerden tüm safsızlıkları gidermek için 1M NaOH kullanılarak yıkanmıştır. Daha sonra yıkanan plastikler, kurutma odası içinde 15 dakika boyunca sıcak hava tabancası ile kurutulmuştur. Katalizör olarak kullanılan bentonit nanokil, plastik pullarla 100:3 oranında iyice karıştırılmıştır. Karışımın pirolizi iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adım piroliz, 50 dakika boyunca inert bir atmosferde 8 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Oluşan siyah karbon tortunun, sonraki 80 dakika boyunca 10 °C/dk ısıtma hızıyla 800 °C sıcaklıkta yüksek sıcaklıklı piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak, elde edilen ürün %5'lik HCl muamelesinden sonra saf su ile yıkanmıştır.

Karakoti vd. (2022), grafen nanolevha üretmek için *karışık atık plastik* kullanmışlardır. Atık plastikler elektrikli bir kesici kullanılarak küçük parçalara ayrılmış, ardından sabun çözeltisiyle yıkanmış, kurutulmuş ve bozunma katalizörü olarak kullanılan montmorillonit nanokil ile karıştırılmıştır. Bunu iki aşamalı piroliz süreci takip etmiştir. İlk aşama 5°C/dk ısıtma hızı ve 30 dakikalık bekleme süresi ile 400°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada, birincil reaktörden elde edilen karbon iskeleti için azot atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızı ve 60 dakikalık bir bekleme süresi ile 900°C'de piroliz gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, saflıklarını sağlamak için sentezlenen grafen nanolevhalar, seyreltilmiş HNO₃, HCl ve saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Bundan sonra, nihai olarak elde edilen ürün, su moleküllerinin tamamen buharlaşması için fırında 80°C'de kurutulmuştur.

Garg vd. (2022), *atık PP, PE ve PET* kullanarak grafen nanolevha üretmişlerdir. İlk olarak parçalayıcı ve yıkama ünitesi kullanılarak kesim ve derin yıkama yapılmıştır. Bu adımdan sonra, yıkanmış ve karıştırılmış plastikler alüminyum oksit (Al₂O₃) ile uygun şekilde karıştırılmıştır. Al₂O₃ karıştırılmış plastikler daha sonra katalitik bir yatak görevi gören, Ni metalinden yapılmış birincil reaktörün içine beslenmiştir. İlk olarak 400°C sıcaklıkta, ardından 850°C'de iki aşamalı piroliz yapılmıştır. Son olarak, elde edilen

indirgenmiş grafen nanolevhalar, ince parçacıklar elde etmek için bir bilyalı değirmenden geçirilmiş; sonrasında %5 HCl ve saf su ile defalarca yıkanmıştır. Üretilen grafen nanolevhaların termoelektrik özellikleri incelenmiştir. Elektrik iletkenliğinde ve Seebeck katsayısında eşzamanlı iyileşme olduğu bulunmuştur. Sentezlenen grafen nanolevhaların çeşitli termoelektrik cihazlarda termoelektrik malzeme için kullanılabileceği gösterilmiştir.

Liu vd. (2021), *kafur yapraklarından* grafen nanolevha elde etmek için KOH destekli yerinde katalizleme yöntemini kullanmışlardır. Toplanan yapraklar toz parçacıklarını uzaklaştırmak için su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Kafur yaprakları, 3°C/dk'lık bir ısıtma hızında 1 saat boyunca 600°C'de azot atmosferi altında sabit yataklı bir reaktörde piroliz işlemine tabii tutulmuştur. Elde edilen karbonize toz, KOH ile homojen bir şekilde karıştırılmış (KOH/toz ağırlık oranı 4:1) ve karışım, azot atmosferi altında bir tüp fırında önceden ayarlanmış sıcaklıklarda (700, 800, 900 ve 1000°C) 2°C/dk ısıtma hızıyla 1 saat süreyle aktive edilmiştir. Elde edilen ürünler ardarda HCl çözeltisi ve saf su ile iyice yıkanmış ve 110°C'de gece boyunca kurutulmuştur. Daha sonra, üretilen grafenli malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için 6 M KOH sulu üç elektrotlu bir sistem kullanılmıştır. Sonuç olarak elde edilen grafenin yüksek iletkenlik, hızlı iyon taşıma, düşük iç direnç ve sağlam yapı iskelesi (robust scaffolding) gibi özelliklerinden dolayı süper kapasitörlerde kullanıldığında mükemmel bir kapasitif davranış sağladığı gözlemlenmiştir.

Sun vd. (2018), hidrotermal karbonizasyon yöntemini kullanarak *ladin kabuğundan* dikey olarak hizalanmış 3D grafen nanolevha dizilerini sentezlemişlerdir. Ladin kabuğu yıkandıktan sonra 12 saat boyunca etüvde 90 °C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş kabuk bir öğütücü ile ince toz haline getirilmiştir. Daha sonra, 50 ml saf su ile elde edilen ince tozdan 3 g alınarak karıştırılmıştır. Karışım, 100 ml'lik Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavın içine kapatılmış ve 12 saat boyunca 180 °C sıcaklıkta elektrikli fırında ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen siyah katı süzülüp, birkaç kez saf su ve etanol ile yıkandıktan sonra elektrikli fırında 12 saat boyunca 120 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra, karbonize edilmiş siyah katı madde KOH ile bir agat havanda iyice öğütülmüştür. Ardından, karışım azot atmosferi altında 2 saat boyunca 5 °C/dk ısıtma hızında sırasıyla 800, 900 ve 1000 °C'de kalsine edilmiştir. Son olarak, aktifleştirilmiş numuneler 2 M hidroklorik asit ve saf su ile yeterince yıkanıp, 12 saat boyunca 90 °C'de kurutulmuştur. 900 °C'de sentezlenen dikey olarak hizalanmış 3D

grafen nanolevha dizilerinin olağanüstü bir süper kapasitör performansı sergilediği görülmüştür.

Aquatar vd. (2021), yüksek enerjili patlayıcı madde üretim endüstrisinin *atıksu arıtma tesis çamurundan* modifiye Hummer yöntemi ile birkaç katmanlı grafen nanolevha sentezlemişlerdir. 10 gram çamur 100 mL sülfürik asit içinde yaklaşık 1 saat boyunca sürekli karıştırılarak dağıtılmış ve sırasıyla 7 gram KMnO_4 ve 4 gram K_2FeO_4 karıştırma sırasında yavaşça eklenmiş ve 0 °C'de 1 saat boyunca sürekli karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımına 6 gram KMnO_4 eklenmiş ve reaksiyon kabı su banyosuna konularak 40 °C'de yaklaşık 4 saat boyunca oksidasyon reaksiyonuna devam edilmiştir. Daha sonra reaksiyon karışımına yaklaşık 300 mL saf su eklenmiş ve ardından sıcaklık 110 °C'ye yükseltilerek 15 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Reaksiyon karışımı kahverengi renkte bir süspansiyon haline geldiğinde santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj işleminden sonra elde edilen kalıntı 1 M HCl ile iyice yıkanmış ve saf su ile yıkanarak grafen nanolevha sentezlenmiştir. Sentezlenen bu grafen nanolevhalar 3,49 mmol/g'lık CO_2 yakalama kapasitesi göstermiştir.

Pathak vd. (2022), *meyve atıklarından (kinnow kabuğu atığı, KPW)* iki aşamalı piroliz ve sonikasyon yoluyla birkaç katmanlı grafen nanolevha sentezlemişlerdir. Toplanan KPW, toz ve diğer safsızlıkları gidermek için saf su ile yıkanmış ve ardından kurutulmuştur. Bu işlemleri KPW'nin öğütücü yardımıyla ince bir toz haline getirilmesi izlemiştir. Hazırlanan numune 5 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 450 °C'ye kadar azot atmosferinde 1 saat boyunca piroliz edilmiştir. Pirolizin ilk aşaması sonucunda elde edilen siyah amorf katı, bir karıştırıcı yardımıyla KCl ile karıştırılmıştır. Ardından bu karışım pirolizin ikinci aşamasında, azot atmosferinde 10 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 940 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Elde edilen ürün 1 saat boyunca ultrasonik homojenizatörde ultrasonikasyona tabi tutulmuş ve süperkapasitörlerde/enerji depolama cihazlarında elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Algozeeb vd. (2020), ani ısıtma yöntemi ile *atık plastikten* flaş (flash) grafen sentezlemişlerdir. Yüksek kalitede grafen sentezi için sıralı bir alternatif akım ve doğru akım kullanılmıştır. Kullanılan atık plastikler arasında PET, HDPE, PVC, LDPE, PP ve PS bulunmaktadır. Öncelikle atık plastikler, 1-2 mm tane boyutuna sahip bir toz elde etmek için kesici kullanılarak kesilmiştir. Toz haline getirilmiş plastik daha sonra iletken bir karışım elde etmek için ağırlıkça %5 karbon siyahı ile karıştırılmıştır. Sonrasında bu karışım kuvars tüp içinde iki bakır elektrot arasına yerleştirilmiştir. Numuneler, 0,5 g

plastik için 120-125 Ω 'luk bir direnç elde etmek üzere sıkıştırılmıştır. Gaz çıkışına yardımcı olmak için numuneye vakumlu bir desikatörde yaklaşık 8 saniye boyunca alternatif akım uygulanmıştır. Alternatif akım sonrası yüksek kaliteli grafen elde etmek için numuneler üzerinde doğru akım gerçekleştirilmiştir.

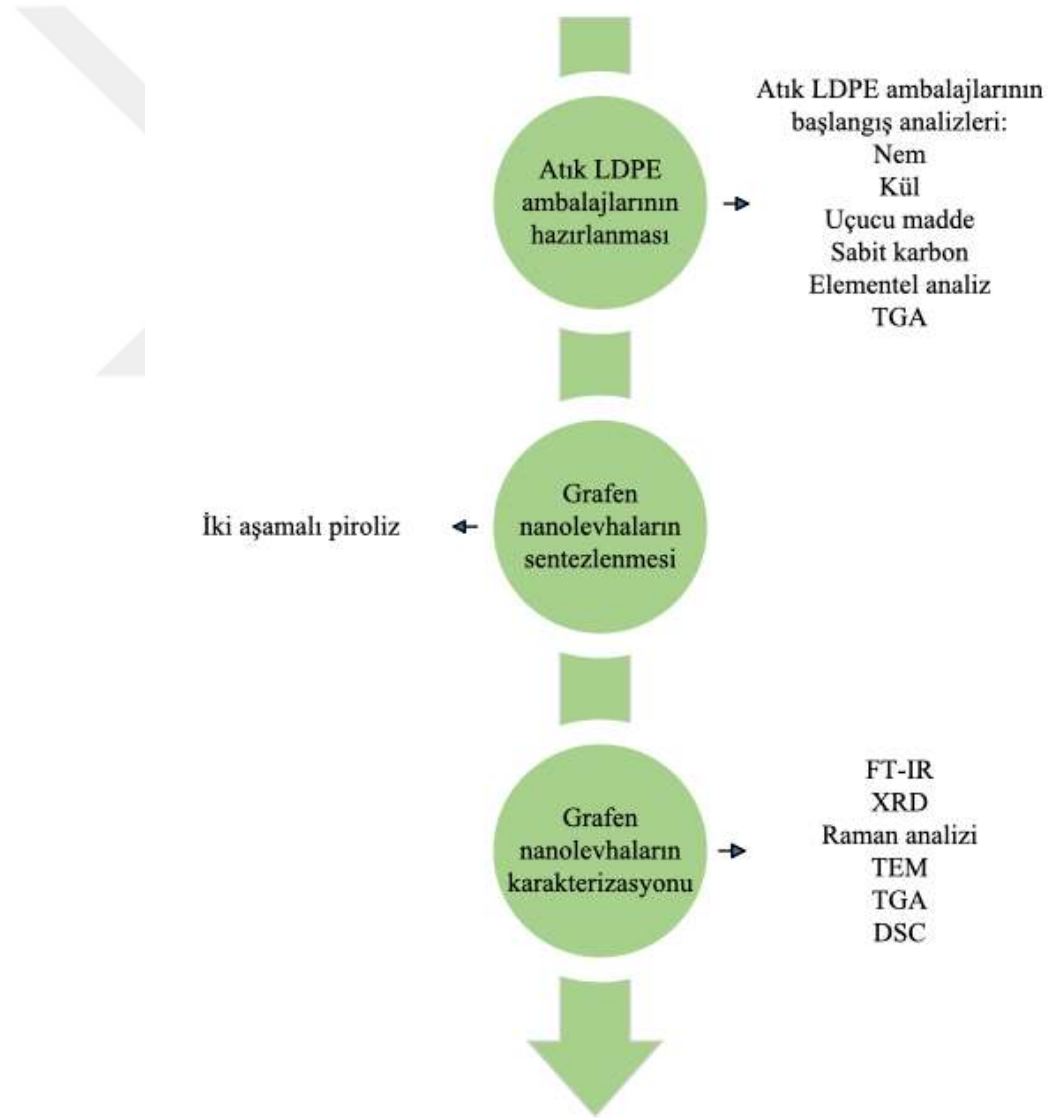
Wyss vd. (2021) çalışmalarında, *atık plastiklerin pirolizi sonucu oluşan külü* kullanarak ani flaş yöntemi ile grafen sentezlemişlerdir. 0,4 gram piroliz külü, kuvars tüpe yerleştirilmiş ve kapasitörlerden numuneye akım iletmek için bakır yün ve bakır elektrotlar arasına sıkıştırılmıştır. Hazırlanan kuvars tüp, kirleticilerin buharlaşmasına yardımcı olması için bir vakum desikatör içine koyulmuştur. Ardından ani ısıtma aparatı, 1 Ω nihai direnç elde edilene kadar her biri 450 ms süren 50 V, 70 V, 90 V ve 160 V'lik darbeler (pulse) uygulamak için kullanılmıştır. Son olarak sentezlenen grafen, kuvars tüpten çıkarılıp, havan ile öğütülmüştür. Ağırlıkça %85-90 arasında verim elde edilmiştir.

El Essawy vd. (2017), *atık PET şişeden* birkaç katmanlı grafen sentezlemek için hidrotermal yöntem kullanmışlardır. 2 gram atık PET şişesi, yaklaşık 1-3 mm boyutlarında küçük parçalara kesilmiş ve paslanmaz çelikten yapılmış hidrotermal reaktöre yerleştirilmiştir. Daha sonra kapalı reaktör, kül fırınında 8 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 800 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmış ve 1 saat boyunca beklenmiştir. Son olarak reaktör, oda sıcaklığında bir gece boyunca soğumaya bırakılmış ve elde edilen ürün öğütülüp yıkanmıştır. Sonuç olarak, birkaç katmanlı grafen elde edilmiştir.

5. MATERİYAL VE METOT

Bu tezde, tüm dünyada yaygın olarak kullanılan plastikler ve buna bağlı olarak miktarları her geçen gün artan plastik atıklardan, ileri dönüşüm yöntemleri ile grafen nanolevha eldesi çalışılmıştır. Plastik atık olarak düşük yoğunluklu polietilen (low density polyethylene, LDPE) ambalaj atıkları seçilmiş ve grafen nanolevha sentezi iki aşamalı piroliz yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Atık LDPE ambalajlar, farklı katalizörler ile karıştırılarak, azot atmosferi altında 450, 800 ve 900 °C'de sırasıyla 5°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızlarında iki aşamalı pirolize tabi tutulmuşlardır.

Bu hedef doğrultusunda gerçekleştirilen işlemlere ait akış şeması Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Deneyisel çalışmaların akış şeması

5.1. Atık LDPE Ambalajların Hazırlanması

Grafen nanolevha üretiminde karbon kaynağı olarak kullanılacak atık LDPE ambalajlar safsızlıkların giderilmesi için öncelikle saf su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Ardından 5x5 mm olacak şekilde küçük parçalar halinde kesilmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. (a) Atık LDPE ambalajlar, (b) Kesilmiş atık LDPE ambalajlar

5.1.1. Atık LDPE ambalajların başlangıç analizleri

Kurutulup küçük parçalar halinde kesilen atık LDPE ambalajların başlangıç özelliklerini belirlemek için iki aşamalı piroliz işlemi öncesi nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, elementel analiz ve TGA analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.1.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri

Atık LDPE ambalajların **nem** tayinin gerçekleştirilmesinde ASTM D-3173 standardı kullanılmıştır. Atık LDPE ambalajdan 1 gram numune alınarak sabit tartıma getirilmiş ve darası alınan krozeye yerleştirilmiştir. Ardından kroze 110 °C'ye getirilmiş etüvde 1 saat süreyle bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda etüvden çıkarılan kroze desikatörde soğumaya bırakılmış ve tekrar tartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların güvenilirliğini sağlamak için bu işlem iki kere tekrarlanmıştır. Nem tayini aşağıda gösterilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Nem, \%} = [(A-B)/A] \times 100 \quad (5.1)$$

A: Numune ağırlığı, gram

B: Etüv sonrası numune ağırlığı, gram

ASTM D-3174 standardı kullanılarak gerçekleştirilen **kül** miktarı tayininde nem tayininde kullanılan kroze ve numune soğuk kül fırınına yerleştirilmiştir. İlk 1 saat

boyunca sıcaklık kademeli olarak 450/500 °C'ye kadar çıkarılmıştır. Sonrasında sıcaklık 700/750 °C olana kadar kroze ve numuneler bir saat daha kül fırınında bekletilmiştir. Bu 2 saatlik sürenin ardından 750 °C'lik sıcaklıkta da 2 saat ısıtma işlemi devam etmiştir. Toplamda 4 saat süren ısıtma işleminin ardından kroze ve numuneler desikatörde soğumaya bırakılmış ve ardından tekrar tartılmıştır. Nem tayininde yapıldığı gibi sonuçların güvenilirliğini sağlamak için işlem iki kere tekrarlanmıştır. Numunenin kül miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kül, \%} = [(A-B)/C] \times 100 \quad (5.2)$$

A: Kül fırınından çıkan kroze ve kül ağırlığı, gram

B: Boş kroze ağırlığı, gram

C: Numune ağırlığı, gram

Uçucu madde tayinini gerçekleştirilmesinde ASTM D-3175 standart metodu kullanılmıştır. Atık LDPE ambalajdan, sabit tartıma getirilip darası alınan krozeye 1 gram numune konulmuştur. Kapağı kapatılan kroze soğuk kül fırınına yerleştirilmiş ve kül fırını sıcaklık 950 °C'ye ulaşana kadar ısıtılmıştır. Sıcaklık 950 °C'ye ulaştığında kroze, kül fırınında 7 dakika daha bekletilmiş ve sonrasında desikatöre alınarak soğutulmuştur. Krozenin tekrar tartımı yapılmıştır. İşlem iki kere tekrarlanmıştır. Aşağıda verilen formül yardımıyla uçucu madde miktarı belirlenmiştir.

$$\text{Ağırlık kaybı, \%} = [(A-B)/A] \times 100 \quad (5.3)$$

A: Numune ağırlığı, gram

B: Numunenin kül fırınında ısıtıldıktan sonraki ağırlığı, gram

$$\text{Uçucu madde, \%} = C-D \quad (5.4)$$

C: Ağırlık kaybı, %

D: Nem, %

ASTM D-3175-82 standart metodu kullanılarak **sabit karbon** miktarı aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit karbon, \%} = 100 - (\text{nem, \%} + \text{kül, \%} + \text{uçucu madde, \%}) \quad (5.5)$$

5.1.1.2. Elementel analiz

Elementel analiz yöntemiyle katı ya da sıvı numunelerde yüzde karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt miktarı belirlenmektedir. Belli miktarda tartılan numune otomatik örnekleyiciye yerleştirilerek yüksek sıcaklıktaki yanma fırınına aktarılır. Bu yanma karbonu CO₂'ye, hidrojeni H₂O'ya, azotu N₂'ye ve sülfürü SO₂'ye dönüştürür. Yanma sonucu oluşan bu gazlar, temizleme reaktifleri aracılığıyla fırından süpürülür ve salınırken algılama sistemlerine doğru sürüklenir. Karbon, hidrojen ve sülfürün eşzamanlı tespitinde bağımsız kızılötesi dedektörler kullanılır. Azot ise termal iletkenlik dedektörü sistemi kullanılarak ölçülür. Atık LDPE'lerin elementel analizi için 2 miligram örnek kullanılmıştır. Analiz, Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Laboratuvarı'nda bulunan LECO marka TruSpec CHNS elementel analiz cihazı (Şekil 5.3) ile yapılmıştır.

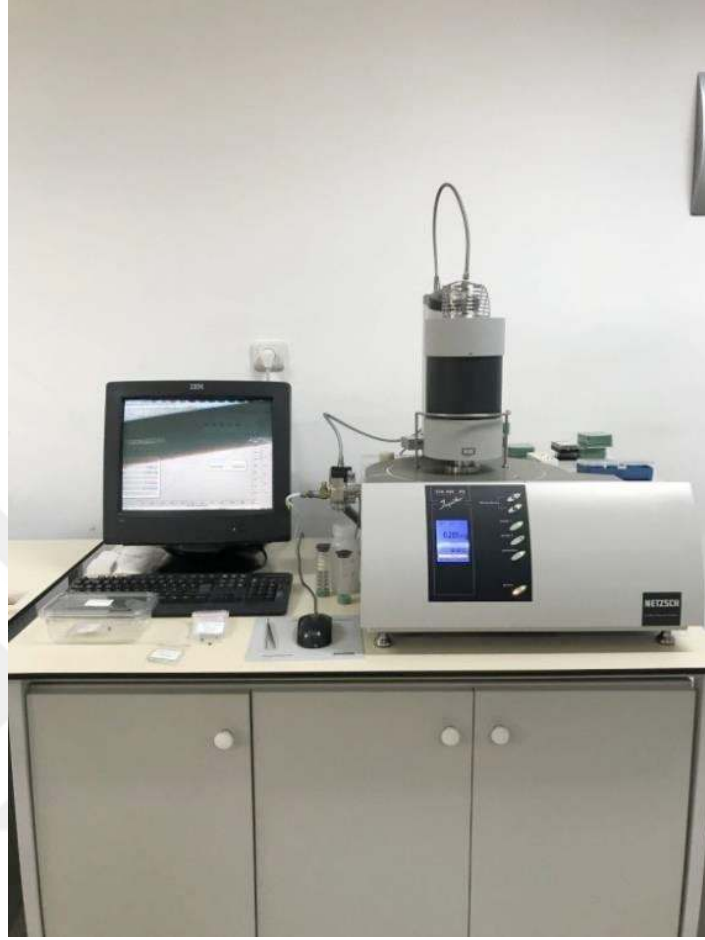


Şekil 5.3. Elementel analiz cihazı

5.1.1.3. TGA

DTA-TGA analizi, numune kontrollü bir atmosfere tabi tutulurken, sıcaklığın (veya zamanın) bir fonksiyonu olarak numunenin kütlesindeki değişiklikleri incelemek için kullanılan bir analitik analizdir. Malzemelerin termal kararlılığını, bileşimini ve ayrışma davranışını belirlemek için kullanılmaktadır. Atık LDPE'lerin termogravimetrik analizi Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan STERAM, Labys TG-DTA/DSC cihazı (Şekil 5.4) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz, 25 miligram numune için Argon gazı kullanılarak 100ml/mm'lik sabit akış hızıyla,

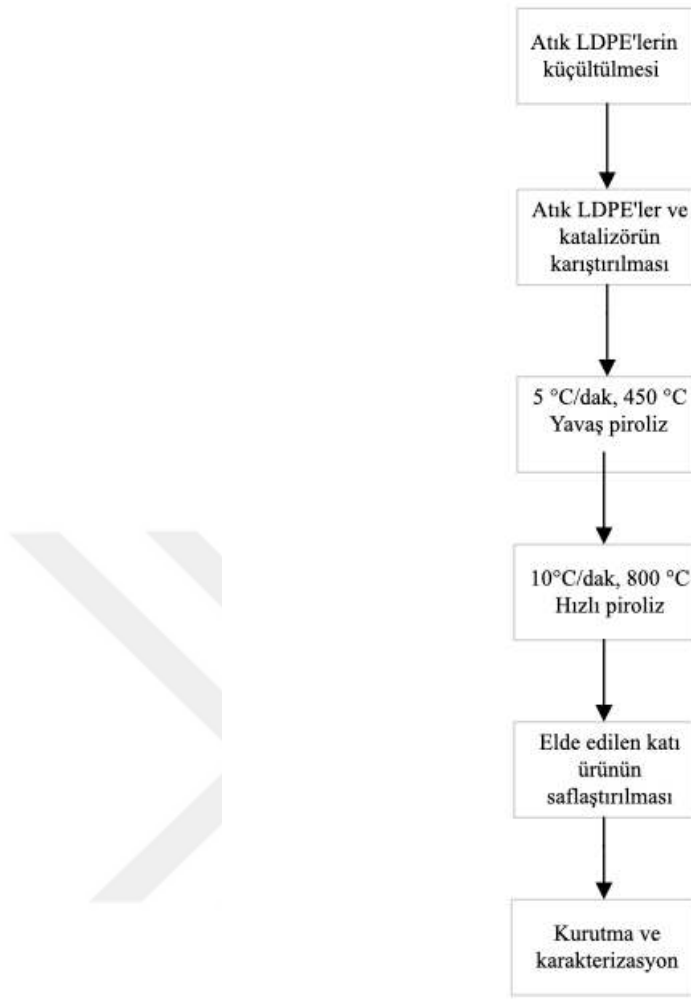
5-10-20°C/dakika ısıtma hızlarında, oda sıcaklığından 1000 °C'ye ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4. TG-DTA/DSC analiz cihazı

5.2. Grafen Nanolevhaların Sentezlenmesi

Grafen nanolevhaların sentezi Şekil 5.5'te özetlendiği gibi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5. Grafen nanolevha sentezi akış şeması

Grafen nanolevha sentezi için atık LDPE ambalaj malzemeleri karbon kaynağı olarak seçilmiş ve iki aşamalı piroliz yöntemi kullanılmıştır. Yerel bir atık toplama tesisinden elde edilen atık LDPE ambalaj malzemeleri, olası herhangi bir kontaminasyonu gidermek amacıyla yıkanmış ve etüvde kurutulduktan sonra küçük parçalar halinde (10x10mm) kesilmiştir (Şekil 5.6a). Piroliz öncesinde 25 gram kesilmiş atık LDPE ambalaj numunesi, bozunma katalizörü olarak görev yapan bentonit nanokil (Şekil 5.6b) (Sigma-Aldrich, Nanoclay, hidrofilik bentonit) ile % 3 oranında karıştırılmıştır. Bu aşamalardan sonra azot gazı atmosferinde iki aşamalı piroliz uygulanmıştır. Piroliz işlemi Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan 380 S paslanmaz çelikten yapılmış 240 cm³ hacimli sabit yataklı Heinze tipi bir piroliz reaktöründe

gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.7). İlk aşama 450 °C'ye kadar 5 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiş ve sıcaklık 30 dakika boyunca 450 °C'de tutulmuştur. İkinci aşamada, ısıtma işlemi 10 °C/dakika ısıtma hızıyla 900 °C'ye kadar devam ettirilmiştir. Bentonit nanokilin yanı sıra çinko oksit, atık kil, dolomit ve kalsit de katalizör olarak kullanılarak aynı koşullarda iki aşamalı piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu iki aşamalı piroliz sonucunda elde edilen karbonlu malzemelerin ilk olarak FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bölüm 6.3'te ayrıntılı olarak verilen FT-IR spektrumları sonucunda grafen nanolevhada görülmesi beklenen pikler elde edilememiştir. Ayrıca ürün verimleri incelendiğinde atık kil, dolomit ve kalsitin katalizör olarak kullanıldıkları durumlarda verimin, bentonit nanokil ve çinko oksitin katalizör olduğu işlemlere oranla düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu iki durum göz önüne alınarak, katalizör olarak bentonit nanokil ve çinko oksit ile çalışmaya devam edilmiştir. Atık plastiklerin katalizör ile daha iyi karışmalarını sağlamak amacıyla da atıklar daha küçük parçalar (5x5mm) halinde kesilmiş ve atık miktarı azaltılmıştır. Ayrıca literatür taraması sonucunda katalizör olarak kullanımına rastlanmayan alüminyum oksit ile de grafen nanolevha sentezleme denemesi yapılmıştır. Sonuç olarak aynı işlemler, daha fazla küçültülmüş 10 gram atık plastik ve katalizör olarak bentonit nanokil, çinko oksit ve alüminyum oksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Tablo 5.1).



Şekil 5.6. a) Kesilmiş atık LDPE ambalajları, b) bentonit nanokil

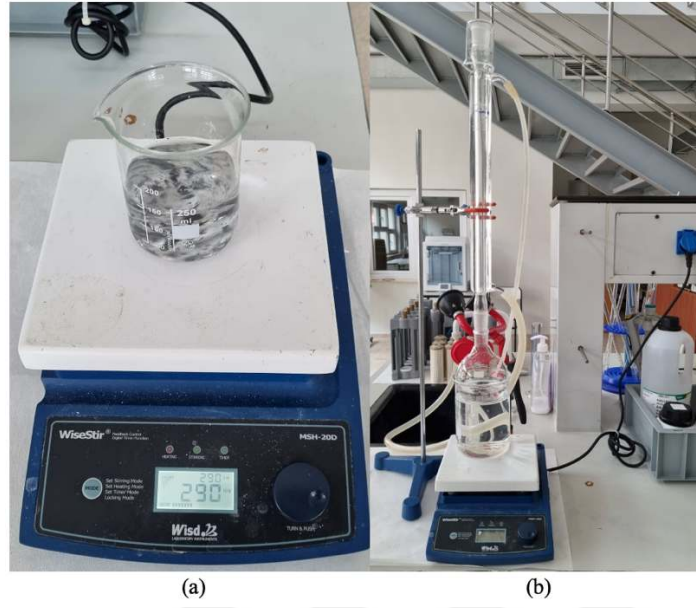


Şekil 5.7. Piroliz reaktörü

Tablo 5.1. Deney koşulları

Karbon Kaynağı	Katalizör Türü	Çalışma Koşulları	Karbon Kaynağı Miktarı (g)/Boyutu (mm)
Atık LDPE ambalaj malzemesi	Bentonit nanokil	5 °C/dk, 450 °C	10 (5x5mm)
		10 °C/dk, 800 °C/900 °C (25 g için)	25 (10x10mm)
	Çinko oksit	5 °C/dk, 450 °C	10 (5x5mm)
		10 °C/dk, 800 °C/900 °C (25 g için)	25 (10x10mm)
	Atık kil	5 °C/dk, 450 °C 10 °C/dk, 900 °C	25 (10x10mm)
	Dolomit	5 °C/dk, 450 °C 10 °C/dk, 900 °C	
	Kalsit	5 °C/dk, 450 °C 10 °C/dk, 900 °C	
	Alüminyum oksit	5 °C/dk, 450 °C 10 °C/dk, 800 °C	10 (5x5mm)

Sentezlenen grafen nanolevhaların saflaştırma işlemi, saflaştırmanın ürün üstünde herhangi bir etkisinin olup olmadığını belirlemek için iki farklı metot kullanılarak yapılmıştır. İlk metotta %5'lik HCl çözeltisi hazırlanmış ve sentezlenen grafen nanolevhalar bu çözeltinin içine koyulmuştur. Bir karıştırıcı yardımıyla 30 dakika boyunca karıştırılan grafen nanolevhalar (Şekil 5.8a) saf su ile filtre edilerek yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur. İkinci metotta grafen nanolevhalar 10 M nitrik asit çözeltisinde 30 dakika boyunca sonikasyon işlemine tabii tutulmuştur. Ardından, reaksiyon karışımı 125 °C'de 6 saat boyunca refluks edilmiştir (Şekil 5.8b). Bu işlemin sonunda saf su ile filtre edilerek yıkanan grafen nanolevhalar etüvde kurutulmuştur.



Şekil 5.8. a) %5'lik HCl çözeltisi ile saflaştırma, b) 10 M nitrik asit çözeltisi ile saflaştırma

Grafen nanolevhalar, diğer birçok karbon nanomalzeme gibi, erime/katılma süreçleri sırasında yüksek enerji depolama yoğunlukları ve tanımlanmış çalışma sıcaklık aralığı nedeniyle ısı depolama için yaygın olarak kullanılan faz değişim malzemelerinin (phase change material, PCM) termal özelliklerini (özellikle termal iletkenliklerini) iyileştirmede ve faz değişimi sırasındaki sızıntı miktarını azaltmada katkı malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. PCM'ler termal enerjiyi gizli ısı olarak depolayan malzemelerdir. Bu tez çalışmasında sentezlenen grafen nanolevhaların enerji depolamada kullanılan PCM'lerin termal özelliklerine olan etkisini incelenmiştir. Bunun için öncelikle PCM olarak kullanılabilen ticari vaksın DSC analizi ile gizli ısı depolama kapasitesi belirlenmiştir. Ardından sentezlenen grafen nanolevhalar ağırlıkça %1,5 oranında ticari vaksle karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi, ticari vaksın erime sıcaklığında (yaklaşık 70 °C) eritilerek grafen nanolevhalarla manuel olarak karıştırılması, ardından 4 saat süreyle ultrasonik karıştırıcıda işlem görmesi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.9). Bu adımlardan sonra elde edilen kompozit PCM'in (ticari vaks+grafen nanolevha) gizli ısı depolama kapasitesi bulunmuş ve grafen nanolevhaların ticari vaksın enerji depolama özelliğinde meydana getirdiği değişim yorumlanmıştır. Şekil 5.10'da ticari vaks ve kompozit PCM'ler verilmiştir.



Şekil 5.9. Grafen nanolevhaların ticari vaks ile karıştırılması



Şekil 5.10. Ticari vaks ve kompozit PCM'ler

5.3. Grafen Nanolevhaların Karakterizasyonu

Sentezlenen grafen nanolevhaların tanımlanması ve yapısal olarak doğrulanması için FT-IR, XRD, Raman analizi, TEM, TGA ve DSC analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.1. FT-IR analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), incelenen bir maddedeki kimyasal bağları, moleküler grupları ve fonksiyonel grupları belirlemek için kullanılan spektroskopik bir yöntemdir. FT-IR spektrum aralığı kızılötesi bölgede genellikle 12500 cm^{-1} - 10 cm^{-1} aralığını kapsar. Bu çalışmada sentezlenen grafen nanolevhaların FT-IR analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Thermoscientific Nicolet IS10 FT-IR cihazı (Şekil 5.11) kullanılarak yapılmıştır. FT-IR spektrum aralığı 650 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} 'dir.



Şekil 5.11. FT-IR cihazı

5.3.2. XRD

Kristalite, atomik düzenleme ve kristal boyutu X-ışını kırınımı (XRD) ile araştırılmıştır. Kristal bir malzeme, atom düzlemlerindeki düzenli ve sürekli tekrar eden düzenine göre sınıflandırılabilir. XRD'de kristal bir malzeme üzerine X-ışınları yayıldığında benzersiz bir kırınım deseni oluşur. Sentezlenen grafen nanolevhaların XRD analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan, Rigaku Miniflex 600 (Şekil 5.12) marka analiz cihazında yapılmıştır. Analiz 2θ tarama aralığı 5° - 70° olacak şekilde yapılmıştır.



Şekil 5.12. XRD cihazı

5.3.3. Raman analizi

Raman spektroskopisi, maddelerin titreşimsel, rotasyonel ve diğer düşük frekanslı modlarını incelemek için kullanılan önemli bir analitik tekniktir. Bir lazer kaynağından gelen monokromatik ışığın moleküller tarafından elastik olmayan saçılımına dayanır. Raman spektroskopisi kullanılarak bir maddenin moleküler titreşimleri, kristal yapıları ve kimyasal bileşimleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Sentezlenen grafen nanolevhaların Raman analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan Renishaw inVia marka cihaz (Şekil 5.13) ile 532 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.13. Raman cihazı

5.3.4. TEM

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), malzemeyi atomik düzeyde görüntüleyebilme özelliği nedeniyle grafeni analiz etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. TEM'de çok yüksek bir elektron voltajı ince numuneden geçirilir ve üretilen sinyal daha sonra analiz edilir. TEM, kusurların, boşlukların, çıkıklıkların ve grafenin Stone-Wales rotasyonunun kapsamını belirlemek için kullanılır. TEM analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan JEOL JEM 1220 marka cihaz ile 100 KV çalışma voltajında yapılmıştır.

5.3.5. TGA

TGA analizi, 25 miligram numune için hava ortamında 100ml/mm'lik sabit akış hızıyla, 20°C/dakika ısıtma hızında, oda sıcaklığından 750 °C'ye ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen grafen nanolevhaların termogravimetrik analizi Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan STERAM, Labys TG-DTA/DSC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.6. DSC analizi

DSC, bir malzemenin fiziksel özelliklerinin zaman ve sıcaklık karşısında nasıl değiştiğini ölçen termal bir analiz yöntemidir. Bu yöntem, faz geçişleri veya kimyasal reaksiyonlar sırasında ne kadar ısı absorbe edildiğini veya salındığını ölçerek malzemenin termal davranışı hakkında bilgi vermektedir. DSC analizi, numunelerden 15 mg alınarak azot ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında 0 °C'den 100 °C'ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Ticari vaksin ve grafen nanolevhala ile karıştırılan ticari vaksin (kompozit PCM) DSC analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan STERAM, Labys TG-DTA/DSC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde atık LDPE ambalajlarından hazırlanan numunelerin başlangıç analizleri sonuçları ile atık LDPE ambalajlarının iki aşamalı pirolizinden sentezlenen grafen nanolevhaların karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

6.1. Atık LDPE Ambalajlarının Başlangıç Analiz Sonuçları

Atık LDPE ambalajlarının iki aşamalı pirolizden önce gerçekleştirilen başlangıç analiz sonuçları Tablo 6.1’de verilmiştir. Bu tabloda ayrıca literatür çalışmalarında kullanılan farklı LDPE’lerin de başlangıç analiz sonuçları bulunmaktadır. Tablo 6.1 incelendiğinde, numunenin polimerik yapısından dolayı, beklendiği gibi yüksek karbon ve hidrojen içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde numunenin karbon içeriği miktarı yüksek çıkmıştır. Grafen nanolevha sentezi için gerekli olan yüksek karbon seviyesinin atık LDPE ambalajlarından karşılanabileceği görülmektedir. Ayrıca, bu çalışmada kullanılan atık LDPE ambalaj malzemesinin literatürde kullanılan farklı LDPE malzemelerle benzer yapıda olduğu görülmektedir.

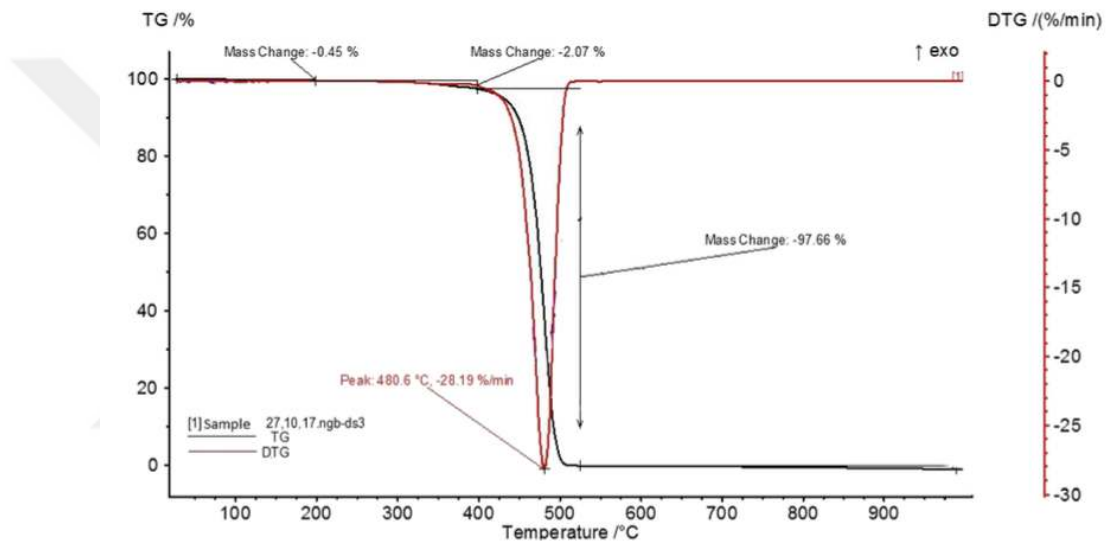
Tablo 6.1. Atık LDPE ambalajlarının literatürde kullanılan diğer atık LDPE’ler ile başlangıç analiz sonuçlarının karşılaştırması

Parametre	Bu çalışma	Anshar vd., 2018	Soğancıoğlu vd., 2017	Bozkurt vd., 2017	Dubdub ve Al-Yaari, 2020	Ghodke vd., 2022
Nem (%)	0,19	0,22	-	-	0,199	
Uçucu madde (%)	99,17	89,04	-	99,9	99,653	98,78
Kül (%)	0,7	10,02	-	-	0,148	0,1
Sabit karbon (%)	0,28	0,72	-	0,1	-	1,12
Elementel analiz (%)						
Karbon	75,59	67,49	77,76	77,13	83	85,85
Hidrojen	11,25	10,25	21,55	6,07	16,55	14,15
Kükürt	-	0,06	0,03	-	0,25	-
Oksijen ^a	12,17	11,92	-	16,8	-	-
Azot	-	0,26	-	-	-	-

a. Farktan bulunmuştur.

Şekil 6.1’de atık LDPE ambalajlarının TG/DTG eğrileri verilmiştir. TG eğrileri termal bozunma sırasında sıcaklığa bağlı olarak numunenin kütle kaybını, DTG eğrileri ise TG eğrilerine karşılık gelen kütle kaybı oranlarını göstermektedir. TGA, sıcaklık ve atığın kütle değişimi arasındaki ilişkiyi gözlemlemek için gerçekleştirilmiş ve piroliz sırasında termal ayrışma ve reaksiyon mekanizmasının anlaşılmasında kullanılmıştır.

Kütle kaybı incelendiğinde, atık LDPE ambalajının bozunmasının tek adımlı bir süreçte gerçekleştiği görülmektedir. TG ve DTG eğrileri, atıkta bozunmanın 400 °C'de başladığını ve 520 °C'ye kadar devam ettiğini, DTG eğrisi incelendiğinde ise en büyük kütle kaybının 450-500 °C arasında gerçekleştiği bulunmuştur. Sıcaklık yükseldikçe ve bunun sonucu olarak kimyasal bağlar daha kolay kırıldıkça büyük miktarda uçucu maddenin buharlaştığı, atık LDPE ambalajında yaklaşık %97'lik bir kütle kaybı olduğu görülmüştür. Ek olarak, DTG eğrisinde 400 °C sıcaklıktan önce gerçekleşen küçük kütle kaybının atık LDPE'de bulunan bazı katkı maddelerinden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 6.1. Atık LDPE ambalajın TG/DTG eğrileri

6.2. Grafen Nanolevhaların Karakterizasyonu

İki aşamalı piroliz (5 °C/dk, 450 °C ve 10 °C/dk, 800/900 °C) ve devamında saflaştırma işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen katı ürünlerin verimleri aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 6.2). Tablo 6.2 incelendiğinde, karbon kaynağı olarak kullanılan atık LDPE ambalajlarının miktarı azaltıldığında, boyutunun daha da küçültülmesi sonucunda verimin bir miktar arttığı gözlemlenmiştir. Kullanılan katalizörler karşılaştırıldığında en iyi ürün verimlerinin sırasıyla alüminyum oksit, çinko oksit ve bentonit nanokil katalizörlüğünde gerçekleştiği bulunmuştur.

Bu bölümde, elde edilen grafen nanolevhaların (Şekil 6.2) FT-IR, XRD, Raman, TEM, TGA ve DSC analizi sonuçları verilmiştir.



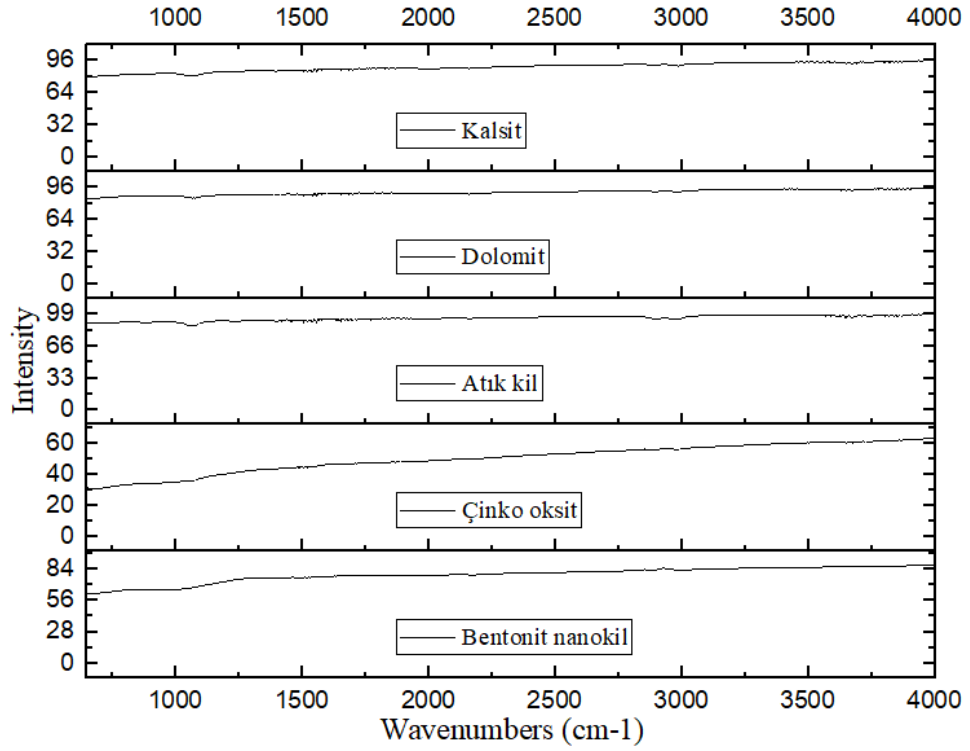
Şekil 6.2. İki aşamalı piroliz sonrası elde edilen grafen nanolevhalar

Tablo 6.2. Katı ürün verimleri

Kullanılan Katalizör	Karbon Kaynağı Miktarı (g)	Elde Edilen Ürün Miktarı (g)	Verim (%)
Bentonit nanokil	10	0,64	6,4
	25	1,38	5,52
Çinko oksit	10	0,67	6,7
	25	1,39	5,56
Atık kil	10	0,84	8,4
	25	0,84	3,36
Dolomit	25	1,20	4,8
Kalsit	25	1,32	5,28
Alüminyum oksit	10	0,76	7,6

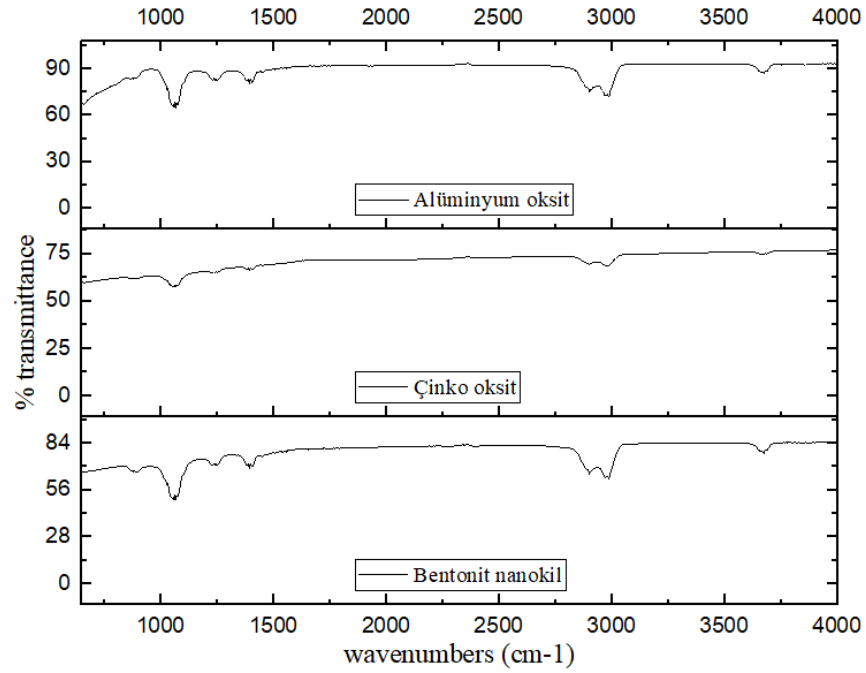
6.3. FT-IR Analizi Sonuçları

Atık LDPE ambalaj numunelerinin 10x10mm boyutlarında kesildiği, beş farklı katalizörün kullanıldığı ve iki aşamalı piroliz koşullarının 5 °C/dk, 450 °C ve 10 °C/dk, 900 °C olduğu denemelerde elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 6.3'te verilmiş ancak grafen nanolevhaların FT-IR spektrumunda bulunması beklenen pikler bu çalışma koşullarında elde edilememiştir.



Şekil 6.3. *Piroliz sıcaklığı 900 °C’de elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları*

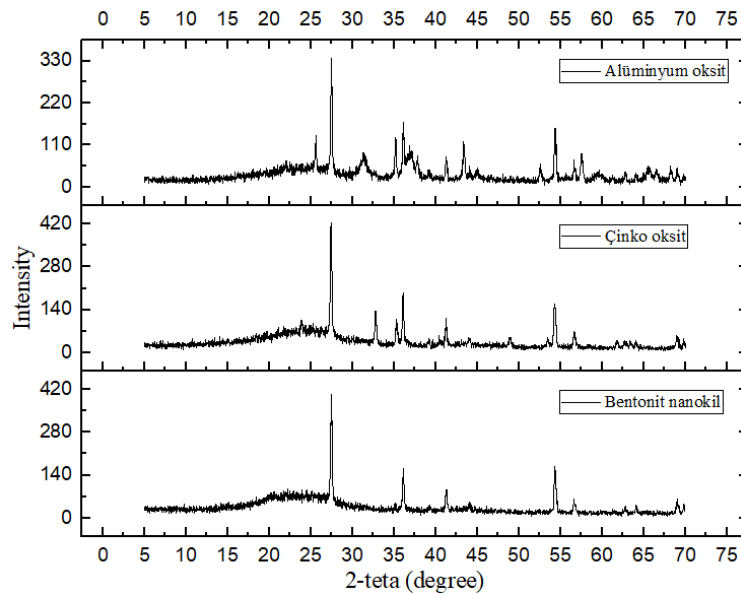
Daha sonra deneyler, numuneler 5x5mm boyutlarında kesilerek gerçekleştirilmiş, seçilen üç katalizörün kullanıldığı ve iki aşamalı piroliz koşullarının 5 °C/dk, 450 °C ve 10 °C/dk, 800 °C olduğu denemeler için elde edilen FT-IR spektrumlarında (Şekil 6.4) literatürle uyumlu olarak 1067 cm⁻¹’de karbon-oksijen, 1241 cm⁻¹’de güçlü O-H deformasyonu, 1394 cm⁻¹’de C-H piklerinin olduğu görülmüştür. FT-IR spektrumları ayrıca 2901 cm⁻¹, 2970 cm⁻¹ ve 2987 cm⁻¹’de aromatik çift bağ ve C-H düzlem deformasyon titreşimlerinin varlığını göstermiştir. 3675 cm⁻¹’de gözlemlenen pik O-H gerilme titreşimleridir (Khenfouch vd., 2012; Majidi ve Ghaderi, 2018; Pandey vd., 2019).



Şekil 6.4. Piroliz sıcaklığının 800 °C olduğu grafen nanolevhaların FT-IR spektrumları

6.4. XRD Analizi Sonuçları

Grafen nanolevhaların XRD spektrumu Şekil 6.5'te verilmiştir. Şekil 6.5'te gösterildiği gibi, 2θ açısında $27,4^\circ$ 'de keskin bir 002 piki, $44,1^\circ$ 'de bir 101 piki ve $54,3^\circ$ 'de bir pik gözlenmektedir. Bu keskin pikler grafen nanolevhaların karakteristik pikine ve grafitik pikine karşılık gelmektedir (Akber vd., 2015; Wang ve Zhang, 2019; Aziz vd., 2022).



Şekil 6.5. Piroliz sıcaklığının 800 °C olduğu grafen nanolevhaların XRD spektrumları

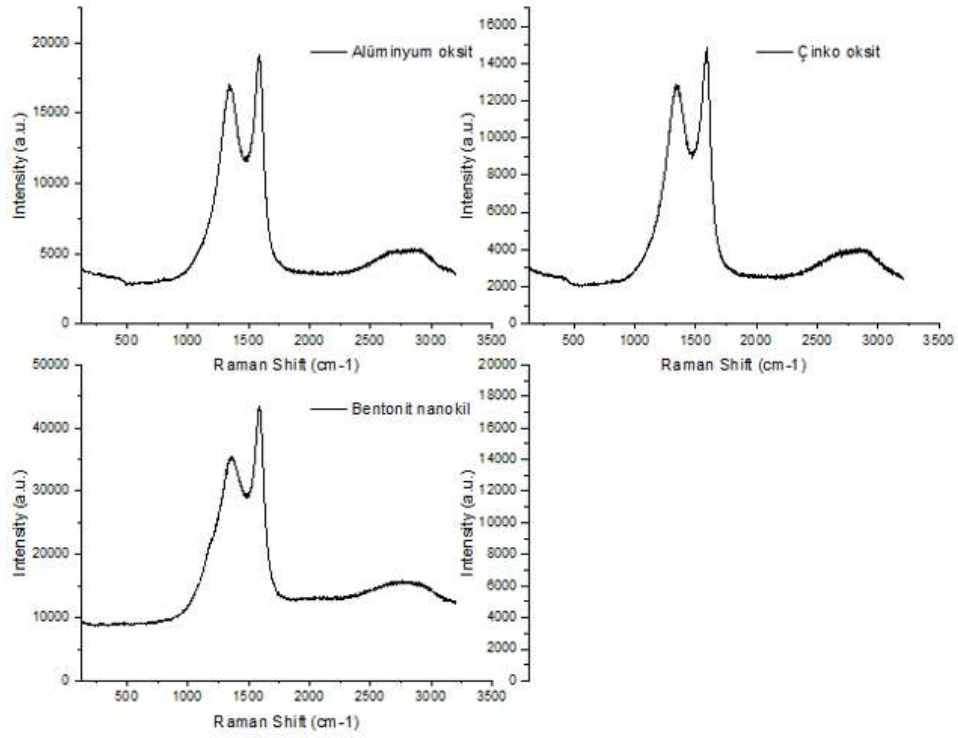
6.5. Raman Analizi Sonuçları

Grafen nanolevhaların Raman spektrumları Şekil 6.6’da gösterilmektedir. Raman analizinden elde edilen spektrumlar, grafen nanolevhaların sırasıyla D ve G bantlarına karşılık gelen karakteristik piklerini göstermektedir. Bu pikler bentonit nanokilin katalizör olarak kullanıldığı deney koşulları için $\sim 1363 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1593 \text{ cm}^{-1}$, çinko oksitin katalizör olarak kullanıldığı deney koşulları için $\sim 1342 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1588 \text{ cm}^{-1}$, alüminyum oksit katalizör olarak kullanıldığı deney koşulları için ise $\sim 1347 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1586 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. D bandı sp^2 karbon atomlarının solunum modunu temsil eder ve grafen nanolevhalarındaki kusurların veya düzensizliğin bir göstergesidir ve yapısal kusurların, düzensizliğin veya sp^3 karbon hibridizasyonunun varlığına bağlı olarak yükselir. G bandı, grafen nanolevhaların Raman spektrumundaki en belirgin piktir. Karbon-karbon bağlarının düzlem içi gerilmesine karşılık gelir ve Brillouin bölgesinin merkezindeki E_{2g} titreşim modunu temsil eder. D bandının G bandına yoğunluk oranı (I_D/I_G), farklı düzensiz sp^2 karbon türlerini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılır ve artan I_D/I_G değeri genellikle daha fazla yapısal kusurun varlığına atfedilir. Sentezlenen grafen nanolevhaların I_D/I_G oranı sırasıyla 0,81, 0,87 ve 0,88 olarak hesaplanmıştır. Ek olarak, sırasıyla $\sim 2774 \text{ cm}^{-1}$ ’de, $\sim 2791 \text{ cm}^{-1}$ ’de ve $\sim 2795 \text{ cm}^{-1}$ ’de katmanlı grafen nanolevhaların varlığına karşılık gelen geniş bir 2D piki gözlenmiştir (Tatrari vd., 2021; Garg vd., 2022). 2D bandının G bandına yoğunluk oranı (I_{2D}/I_G) katman sayısı ile ters orantılıdır. Bu oran 0,4 değerinden düşük olduğunda grafenin çok katmanlı olduğu kabul edilmektedir (Bleu vd., 2019). I_{2D}/I_G değeri bentonit nanokil katalizörlüğündeki deney için 0,36, çinko oksit katalizörlüğündeki deney için 0,27 ve alüminyum oksit katalizörlüğündeki deney için ise 0,27 olarak bulunmuştur. Bu değerler incelendiğinde sentezlenen üç grafen nanolevhanın da çok katmanlı olduğu görülmektedir. Sentezlenen grafen nanolevhaların I_D/I_G ve I_{2D}/I_G oranları ve bu oranların standart sapmaları (SS) Tablo 6.3’te verilmiştir.

Tablo 6.3. Sentezlenen grafen nanolevhaların I_D/I_G ve I_{2D}/I_G oranları ve standart sapmaları

Kullanılan katalizör	$I_D/I_G/SS$	$I_{2D}/I_G/SS$
Bentonit nanokil	0,81/0,005	0,36/0,004
Çinko oksit	0,87/0,007	0,27/0,005
Alüminyum oksit	0,88/0,005	0,27/0,004

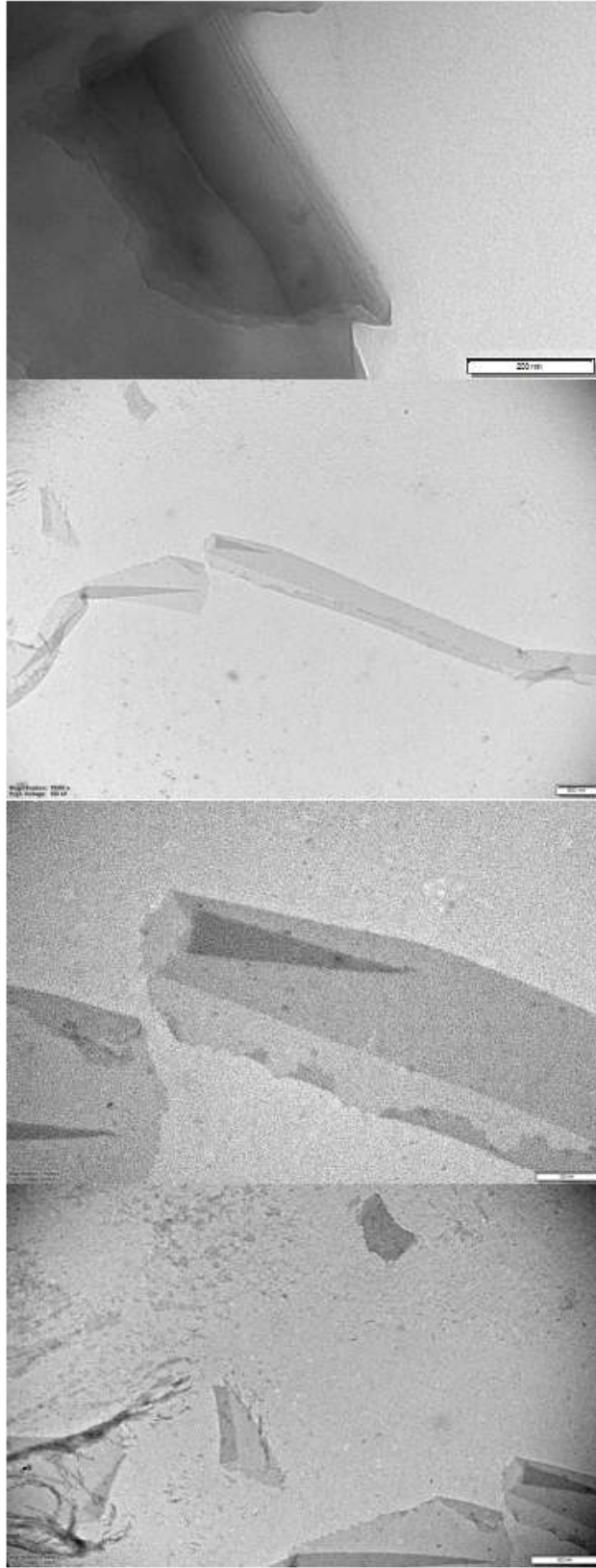
I_D/I_G : D bandının G bandına yoğunluk oranı, I_{2D}/I_G : 2D bandının G bandına yoğunluk oranı, SS: Standart sapma



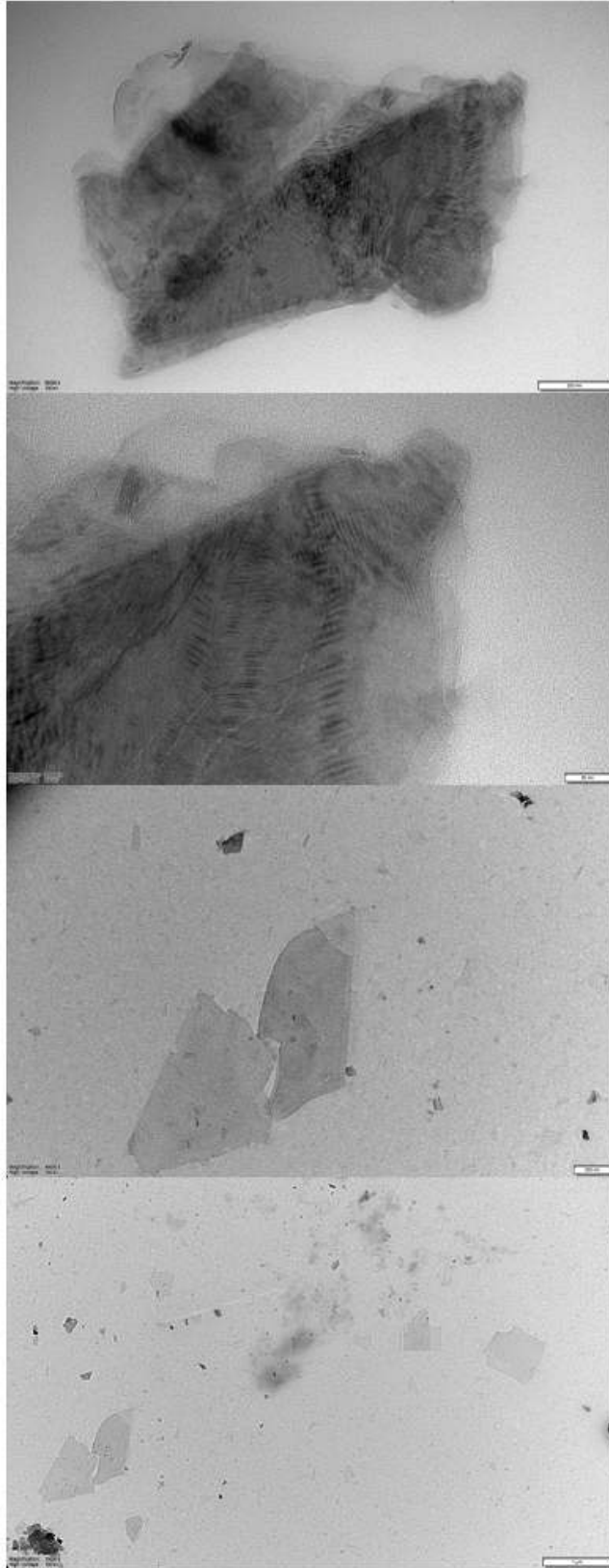
Şekil 6.6. Piroliz sıcaklığının 800 °C olduğu grafen nanolevhaların Raman analiz sonuçları

6.6. TEM

Şekil 6.7’de alüminyum oksit katalizörlüğünde sentezlenen grafen nanolevhaların 200 nm ve 500 nm büyütmedeki ve Şekil 6.8’de bentonit nanokil katalizörlüğünde sentezlenen grafen nanolevhaların 200 nm ve 50 nm büyütmedeki TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüleri incelendiğinde, sentezlenen grafen nanolevhaların buruşuk bir yapıda görüldükleri ve karbon tabakaları arasındaki kimyasal bağlardan kaynaklanan kavisli sınırlara sahip oldukları bulunmuştur. Grafen nanolevhalar dalgalı ve birbirine dolanmış şekildedir. Şeffaf ve elektron ışını altında çok stabil bir doğaya sahiptirler. Ayrıca Şekil 6.7’de görüldüğü gibi birbiri etrafına dolanmış sarmal şekilde grafen nanolevhalar da görülmektedir. Raman analizindeki I_{2D}/I_G oranlarından belirlenen çok katmanlı yapılar TEM görüntülerinde de gözlemlenmiştir.



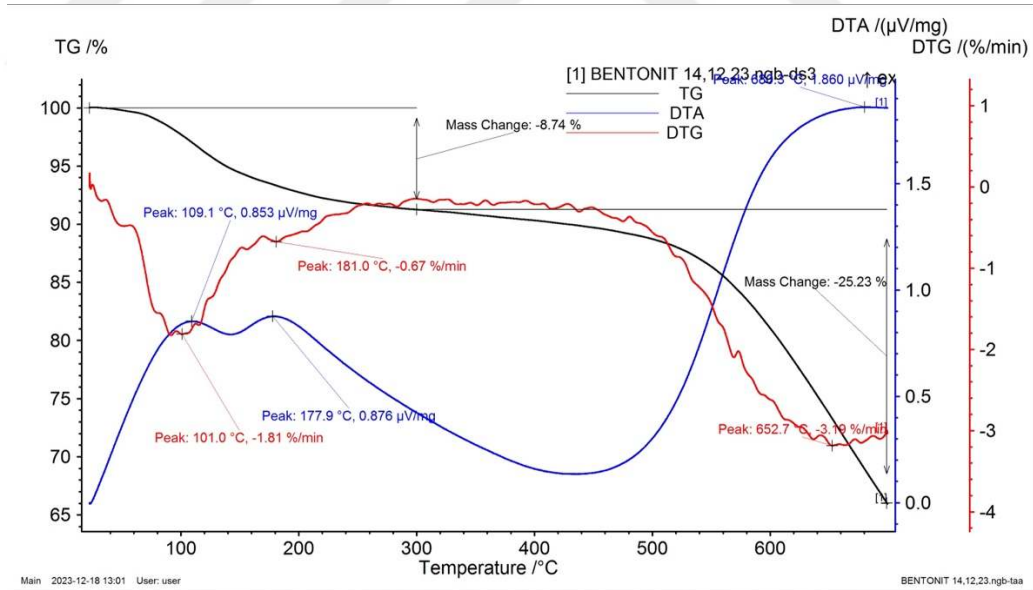
Şekil 6.7. *Alüminyum oksit katalizörlüğünde, piroliz sıcaklığı 800 °C'de sentezlenen grafen nanolevhaların TEM görüntüleri*



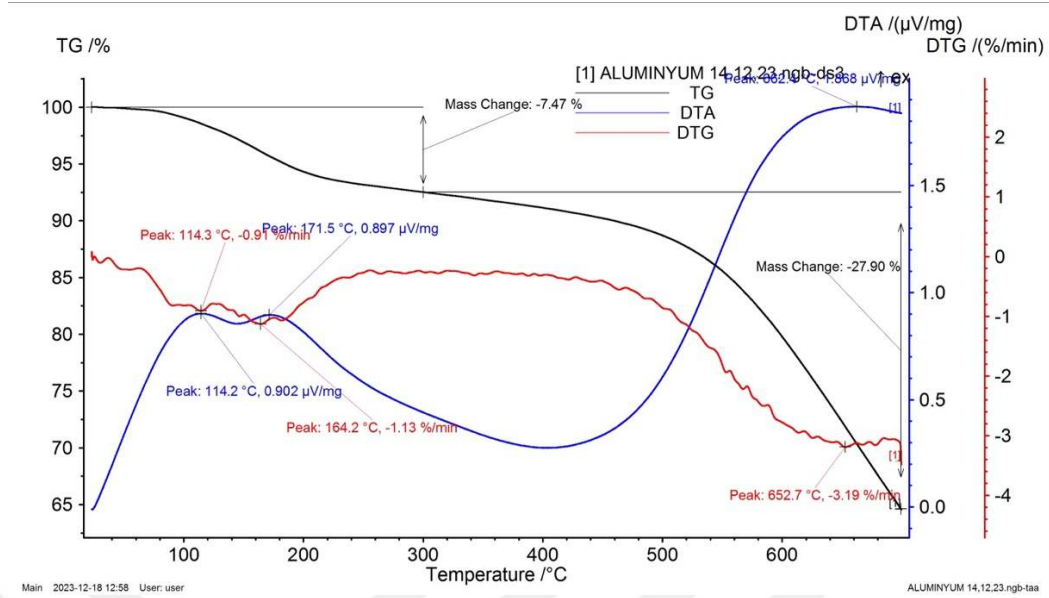
Şekil 6.8. Bentonit nanokil katalizörlüğünde, piroliz sıcaklığı 800 °C'de sentezlenen grafen nanolevhaların TEM görüntüleri

6.7. TGA

Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da sırasıyla bentonit nanokil ve alüminyum oksit katalizörlüğünde sentezlenen grafen nanolevhaların TG/DTG eğrileri verilmiştir. Grafen nanolevhaların iskelet yapısını doğrulamak ve termal stabilitesini görmek için hava ortamında TGA analizi yapılmıştır. Bentonit nanokil katalizörlüğünde sentezlenen grafen nanolevhaların TG/DTG eğrileri incelendiğinde toplam ağırlık kaybının %33,97 olduğu, 40 °C ile 300 °C ve 300 °C ile 700 °C civarında iki aşamada gerçekleştiği görülmüştür. Alüminyum oksit katalizörlüğünde sentezlenen grafen nanolevhalar da ağırlık kaybı iki aşamada gerçekleşmiştir. Toplam ağırlık kaybının %35,37 olduğu, 50 °C ile 300 °C ve 300 °C ile 700 °C civarında gerçekleştiği görülmüştür. 300 °C civarına kadar gerçekleşen ilk aşamadaki ağırlık kaybının nem ve grafen nanolevhalar kimyasal olarak bağlanmış su moleküllerinin uzaklaştırılmasından dolayı görüldüğü, 300 °C ile 700 °C aralığında gerçekleşen ikinci ve ilkinden daha büyük ağırlık kaybının ise grafen nanolevhalarındaki, FT-IR spektrumlarının incelenmesi sonucunda da varlıkları görülen oksijenle ilişkili fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 6.9. Bentonit nanokil katalizörlüğünde, piroliz sıcaklığı 800 °C'de sentezlenen grafen nanolevhaların TG/DTG eğrileri



Şekil 6.10. Alüminyum oksit katalizörlüğünde, piroliz sıcaklığı 800 °C'de sentezlenen grafen nanolevhaların TG/DTG eğrileri

6.8. DSC

Şekil 6.11'de, sentezlenen grafen nanolevhaların, PCM olarak kullanılan ticari vaksın gizli ısı depolama kapasitesi üstündeki etkilerini incelemek için gerçekleştirilen DSC analizinin sonuçları verilmiştir. Faz değişiminin gizli ısı, tepe noktalarının altındaki alanın sayısal entegrasyonu ile belirlenmiştir. Şekil 6.11b'de verilen kompozit 1, bentonit nanokil katalizörlüğünde piroliz sıcaklığı 800 °C'de sentezlenen grafen nanolevhaların ticari vaksle karıştırılmasından elde edilen PCM'i, Şekil 6.11c'de verilen kompozit 2 ise alüminyum oksit katalizörlüğünde piroliz sıcaklığı 800 °C'de sentezlenen grafen nanolevhaların ticari vaksle karıştırılmasından elde edilen PCM'i temsil etmektedir. DSC grafiklerinden elde edilen sonuçlar, Tablo 6.4'te özetlenmiştir.

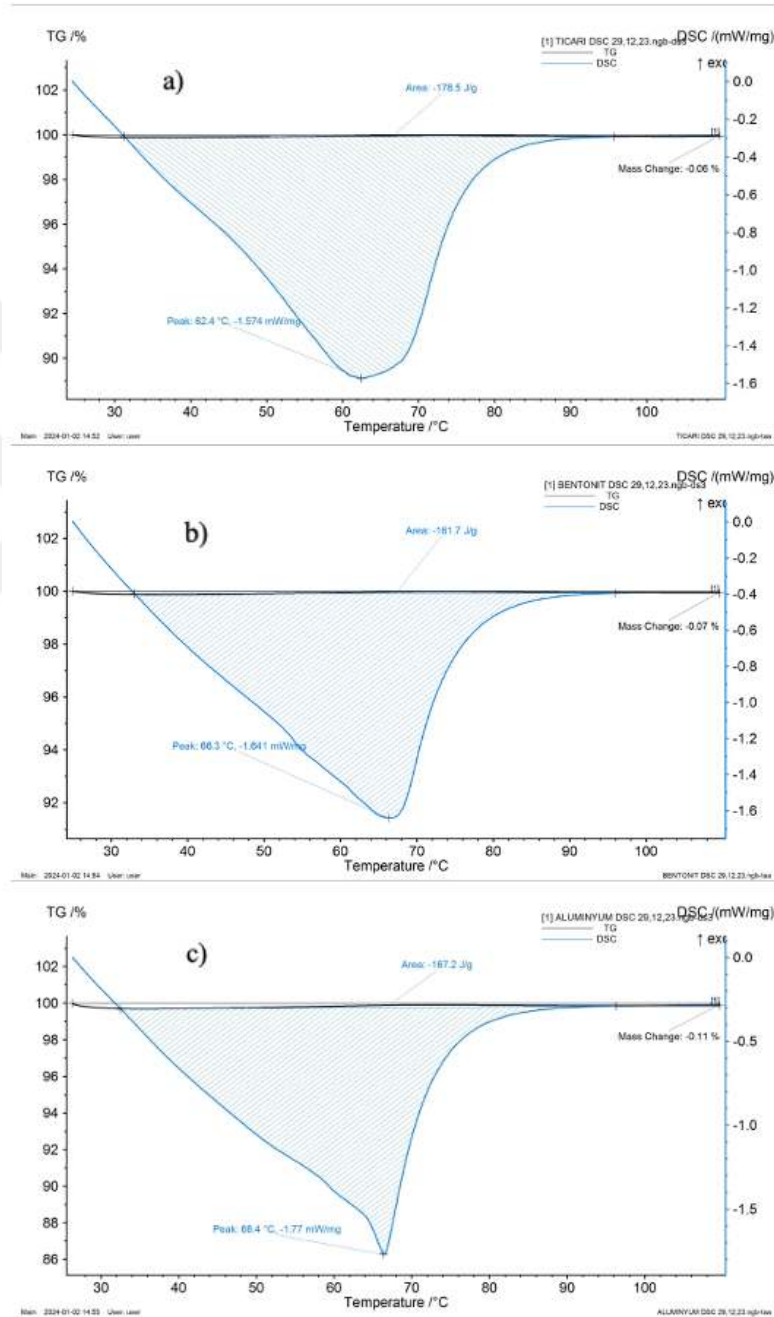
Tablo 6.4. PCM'lerin erime sıcaklıkları ve gizli ısıları

PCM	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısı (J/g)
Ticari vaks	62,4	178,5
Kompozit 1	66,3	161,7
Kompozit 2	66,4	167,2

Kompozit 1: Bentonit nanokil katalizörlüğünde sentezlenen grafen nanolevha+ticari vaks, Kompozit 2: Alüminyum oksit katalizörlüğünde sentezlenen grafen nanolevha+ticari vaks

Tablo 6.4'te görüldüğü gibi, ticari vaksın erime sıcaklığı 62,4 °C, kompozit 1 ve kompozit 2'nin erime sıcaklıkları sırasıyla 66,3 °C ve 66,4 °C olarak bulunmuştur. Ticari

vaksle karşılaştırıldığında iki kompozit PCM'in de erime sıcaklıklarında yaklaşık %6,4'lük bir artış vardır. Ticari vaksın gizli ısı 178,5 J/g iken, kompozit 1 ve kompozit 2'nin gizli ısıları sırasıyla 161,7 J/g ve 167,2 J/g'dır. Kompozitlerde, erime ve katılaşma süreci sırasında sadece parafin termal enerjiyi absorplayip serbest bıraktığından, gizli ısı kapasitelerinde bir düşüş gözlemlenmiştir.



Kompozit 1: Bentonit nanokil katalizörlüğünde sentezlenen grafen nanolevha+ticari vaks

Kompozit 2: Alüminyum oksit katalizörlüğünde sentezlenen grafen nanolevha+ticari vaks

Şekil 6.11. a) Ticari vaksın DSC grafiği, b) kompozit 1'in DSC grafiği ve c) kompozit 2'nin DSC grafiği

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Plastikler ucuz, kolay işlenebilir oldukları ve gösterdikleri önemli özellikler sebebiyle birçok sektörde farklı uygulamalarda çokça kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda kullanımlarının artarak devam edeceği ön görülmektedir. Bu artan kullanımlarına paralel olarak kentsel katı atıklar içindeki atık plastik miktarı da giderek artmaktadır. Atık plastikler içerisinde en büyük orana sahip PE'nin bir türü olan LDPE esneklik, dayanıklılık ve neme karşı direnç gibi avantajları olduğundan ambalaj, çanta ve çeşitli tüketici ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanlarına bakıldığında genellikle kısa ömürlü ve tek seferlik uygulamalarda kullanılan LDPE'nin atık oluşturma potansiyeli yüksektir. Atık LDPE, kentsel katı atıklar içerisinde %23'lük oranla en fazla bulunan plastik türüdür. Oluşan bu atık plastiklerin çok azı geri dönüştürülmekte, büyük çoğunluğu kentsel katı atıklarla birlikte düzenli depolama alanlarında depolanmaktadır. Petrol bazlı malzemeler oldukları için plastikler hem yüksek karbon içeriğine hem de yüksek ısı değere sahiptir. Bu yüzden geri/ileri dönüşüm ve geri kazanımları çevresel ve ekonomik açıdan değerlendirilmeleri açısından önemlidir.

Grafen, 2004'teki keşfinden beri üstün ısı iletkenliği, yüksek elektron hareketliliği ve geçirgenlik gibi olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle alternatif yollardan üretimi ve birçok uygulamada kullanılabilirliği araştırılan karbon bazlı bir nanomalzemedir. Dolayısıyla bu çalışmada, atık LDPE ambalajlarından iki aşamalı piroliz yöntemi ile grafen nanolevha sentezinin gerçekleştirilmiş olması, hem atıkların değerlendirilmesi hem de ileri dönüşüm yöntemleri kullanılarak bir nanomalzeme üretilmesi açısından önemlidir.

Tezde, atıklar temizlendikten ve küçültüldükten sonra beş farklı katalizör kullanılarak, azot atmosferi altında 5 °C/dakika ısıtma hızıyla 450 °C'ye kadar ısıtılmış, ardından ısıtma işlemi 10 °C/dakika ısıtma hızıyla 900 °C'ye kadar devam ettirilmiştir. Piroliz sonrası katı ürünlerin saflaştırma işlemleri yapılmıştır. Saflaştırmanın elde edilen ürüne herhangi bir etkisinin olup olmadığını görmek için iki farklı yöntem kullanılmış, ancak katı ürünlerde yapılan analizler sonucunda herhangi bir fark görülmemiştir. Saflaştırma sonrasında katı ürün verimleri ve FT-IR analizleri sonuçları incelendiğinde katalizör sayısı üçe (bentonit nanokil, çinko oksit ve alüminyum oksit), ikinci aşamadaki piroliz sıcaklığı ise 900 °C'den 800 °C'ye düşürülmüştür. Sıcaklığın 800 °C'ye düşürülmesi kararı, aynı özelliklere sahip grafen nanolevhalar 800 °C gibi daha düşük bir sıcaklıkta da sentezlenebildiği için alınmıştır. Bu belirlemeler sonucunda piroliz prosesi

azot atmosferi altında 5 °C/dk ısıtma hızı 450 °C ve ardından 10 °C/dk ısıtma hızı 800 °C olacak şekilde tekrar edilmiştir. Daha sonra elde edilen grafen nanolevhalar saflaştırılmış ve karakterizasyonları için FT-IR, XRD, Raman, TEM, TGA ve DSC analizleri yapılmıştır;

- FT-IR analizi sonuçları incelendiğinde, sentezlenen grafen nanolevhalar da karbon, oksijen ve hidrojenle ilişkili grupların bulunduğu gözlemlenmiştir. FT-IR spektrumlarında literatürle uyumlu olarak 1067 cm⁻¹'de karbon-oksijen, 1241 cm⁻¹'de güçlü O-H deformasyonu, 1394 cm⁻¹'de C-H piklerinin olduğu görülmüştür. FT-IR spektrumları ayrıca 2901 cm⁻¹, 2970 cm⁻¹ ve 2987 cm⁻¹'de aromatik çift bağ ve C-H düzlem deformasyon titreşimlerinin varlığını göstermiştir. 3675 cm⁻¹'de gözlemlenen pik O-H gerilme titreşimleridir
- XRD analizinde yüksek derecede grafitik malzemeye ve grafen nanolevhaların karakteristik piklerine karşılık gelen pikler görülmüş olup, 2θ açısında 27,4°'de keskin bir 002 piki, 44,1°'de bir 101 piki ve 54,3°'de bir pik gözlenmektedir. Bu keskin pikler grafen nanolevhaların karakteristik pikine ve grafitik pikine karşılık gelmektedir
- Raman ve TEM analizleri, bazı yapısal kusurların bulunduğu çok katmanlı grafen nanolevhaların sentezini doğrulamıştır. Raman analizinden elde edilen spektrumlar, grafen nanolevhaların sırasıyla D ve G bantlarına karşılık gelen karakteristik piklerini göstermektedir. Bu pikler bentonit nanokilin katalizör olarak kullanıldığı deney koşulları için ~1363 cm⁻¹ ve ~1593 cm⁻¹, çinko oksit katalizör olarak kullanıldığı deney koşulları için ~1342 cm⁻¹ ve ~1588 cm⁻¹, alüminyum oksit katalizör olarak kullanıldığı deney koşulları için ise ~1347 cm⁻¹ ve ~1586 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. D bandı sp² karbon atomlarının solunum modunu temsil eder ve grafen nanolevhadaki kusurların veya düzensizliğin bir göstergesidir ve yapısal kusurların, düzensizliğin veya sp³ karbon hibridizasyonunun varlığına bağlı olarak yükselir. G bandı, grafen nanolevhaların Raman spektrumundaki en belirgin piktir. Karbon-karbon bağlarının düzlem içi gerilmesine karşılık gelir ve Brillouin bölgesinin merkezindeki E_{2g} titreşim modunu temsil eder. D bandının G bandına yoğunluk oranı (I_D/I_G), farklı düzensiz sp² karbon türlerini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılır ve artan I_D/I_G değeri genellikle daha fazla yapısal kusurun varlığına atfedilir. Sentezlenen grafen nanolevhaların I_D/I_G oranı sırasıyla 0,81, 0,87 ve 0,88 olarak hesaplanmıştır. Ek olarak, sırasıyla ~2774 cm⁻¹'de, ~2791 cm⁻¹'de

ve $\sim 2795 \text{ cm}^{-1}$ 'de katmanlı grafen nanolevhaların varlığına karşılık gelen geniş bir 2D piki gözlenmiştir. I_{2D}/I_G değeri bentonit nanokil katalizörlüğündeki deney için 0,36, çinko oksit katalizörlüğündeki deney için 0,27 ve alüminyum oksit katalizörlüğündeki deney için ise 0,27 olarak bulunmuştur. Bu değerler incelendiğinde sentezlenen üç grafen nanolevhanın da çok katmanlı olduğu görülmektedir.

TEM görüntüleri incelendiğinde, sentezlenen grafen nanolevhaların buruşuk bir yapıda görüldükleri ve karbon tabakaları arasındaki kimyasal bağlardan kaynaklanan kavisli sınırlara sahip oldukları bulunmuştur. Grafen nanolevhalar dalgalı ve birbirine dolanmış şekildedir. Şeffaf ve elektron ışını altında çok stabil bir doğaya sahiptirler. Ayrıca birbiri etrafına dolanmış sarmal şekilde grafen nanolevhalar da görülmektedir. Raman analizindeki I_{2D}/I_G oranlarından belirlenen çok katmanlı yapılar TEM görüntülerinde de gözlemlenmiştir. Ayrıca, TEM görüntülerinde piroliz sürecinde oluşan, istenmeyen amorf karbon yapılarına da rastlanmıştır.

- Sıcaklığın (veya zamanın) bir fonksiyonu olarak numunenin kütleindeki değişiklikleri incelemek için yapılan TGA analizi sonuçlarına bakıldığında, 300°C civarına kadar gerçekleşen ilk aşamadaki ağırlık kaybının nem ve grafen nanolevhalara kimyasal olarak bağlanmış su moleküllerinin uzaklaştırılmasından dolayı görüldüğü, 300°C ile 700°C aralığında gerçekleşen ikinci ve ilkinden daha büyük ağırlık kaybının ise grafen nanolevhadaki, FT-IR spektrumlarının incelenmesi sonucunda da varlıkları görülen oksijenle ilişkili fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Sentezlenen grafen nanolevhaların potansiyel kullanım alanlarının belirlenmesi noktasında, gizli ısı depolama kapasitelerini görebilmek amacıyla, bir malzemenin fiziksel özelliklerinin zaman ve sıcaklık karşısında nasıl değiştiğini ölçen termal bir analiz yöntemi olan DSC analizleri de yapılmıştır. DSC analizinde, faz geçişleri veya kimyasal reaksiyonlar sırasında ne kadar ısı absorbe edildiği veya salındığı ölçülerek malzemenin termal davranışı hakkında bilgi edinilebilmektedir. Tezde, sentezlenen grafen nanolevhaların, PCM olarak kullanılan ticari vaksın gizli ısı depolama kapasitesi üstündeki etkilerini incelemek amacıyla, bentonit nanokil katalizörlüğünde piroliz sıcaklığı 800°C 'de sentezlenen grafen nanolevhaların ticari vaksle karıştırılmasından elde edilen PCM'in (Kompozit 1) ve alüminyum

oksit katalizörlüğünde piroliz sıcaklığı 800 °C’de sentezlenen grafen nanolevhaların ticari vaksıla karıştırılmasından elde edilen PCM’in (Kompozit 2) gizli ısı değerleri belirlenmiştir. Sonuçta, ticari vaksın gizli ısı 178,5 J/g iken, kompozit 1 ve kompozit 2’nin gizli ısıları sırasıyla 161,7 J/g ve 167,2 J/g’dır. Kompozitlerde, erime ve katılaşma süreci sırasında sadece parafin termal enerjiyi absorplayıp serbest bıraktığından, gizli ısı kapasitelerinde bir düşüş gözlemlenmiştir.

Tezde sonuç itibarıyla, çok katmanlı grafen nanolevha sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen grafen nanolevhaların optik geçirgenliği, termal iletkenliği, elektriksel iletkenliği ve spesifik yüzey alanı gibi özelliklerinin belirleneceği daha detaylı analizler ile sensörler, süperkapasitörler, güneş pilleri, atıksu arıtma vb. alanların hangisinde kullanılabilir olduğunu değerlendirmek mümkün olacaktır. Ek olarak, grafenin mevcuttaki üretimi, Avrupa'nın **kıt malzemeler** listesinde yer alan doğal grafit gibi sınırlı bir kaynak kullanılarak gerçekleştirildiğinden, atık döngüsünde bol miktarda bulunan atık LDPE ambalajları ile yapılan bu çalışma sayesinde doğal kaynak kullanımı da azaltılmış olacaktır. İleride yapılması planlanan, Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi (LCA) ve Yaşam Döngüsü Maliyeti (LCC) analizleri yardımıyla, ticari üretim yöntemleri ve tezde kullanılan yöntemin karşılaştırılmasının, bu yöntemin ticari olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi açısından önemli olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Adolfsson, K. H., Hassanzadeh, S., & Hakkarainen, M. (2015). Valorization of cellulose and waste paper to graphene oxide quantum dots. *RSC Advances*, 5(34), 26550-26558.
- Al Faruque, M. A., Syduzzaman, M., Sarkar, J., Bilisik, K., & Naebe, M. (2021). A review on the production methods and applications of graphene-based materials. *Nanomaterials*, 11(9), 2414.
- Al-Fatesh, A. S., AL-Garadi, N. Y., Osman, A. I., Al-Mubaddel, F. S., Ibrahim, A. A., Khan, W. U., ... & Alothman, O. Y. (2023). From plastic waste pyrolysis to Fuel: Impact of process parameters and material selection on hydrogen production. *Fuel*, 344, 128107.
- Al-Salem, S. M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste management*, 29(10), 2625-2643.
- Alabi, O. A., Ologbonjaye, K. I., Awosolu, O., & Alalade, O. E. (2019). Public and environmental health effects of plastic wastes disposal: a review. *J Toxicol Risk Assess*, 5(021), 1-13.
- Algozeeb, W. A., Savas, P. E., Luong, D. X., Chen, W., Kittrell, C., Bhat, M., Shahsavari, R., &
- Anshar, M., Tahir, D., Ani, F. N., & Kader, A. S. (2018). New composites based on low-density polyethylene and rice husk: Elemental and thermal characteristics. *Environmental Engineering Research*, 23(3), 250-257.
- ASTM, N. (2011). D3173, Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke, West Conshohocken, Pa. EE. UU.): *American Society for Testing and Materials*.
- ASTM International, 2012. D3174 - 12: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM D3175-20, Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.
- ASTM D3172. (2013). Standard practice for proximate analysis of coal and coke. *Annual Book of Standards*, 5.
- Aquatar, M. O., Mankar, J. S., Bhatia, U., Rayalu, S. S., & Krupadam, R. J. (2021). Graphene nanosheets from hazardous/solid wastes: An efficient CO₂ capture material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 10583.
- Banar, M., Özkan A., Günkaya Z., Özdemir A. (2023). Döngüsel ekonomi bağlamında plastik atıkların yönetimi. K. Gedik ve E.O. Gaga (Editörler), *Mikroplastiklerden nanoplastiklere plastik kirleticiler* içinde (s. 37-64). Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık.
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., ... & Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid state communications*, 146(9-10), 351-355.

- Bozkurt, P. A., Tosun, O., & Canel, M. (2017). The synergistic effect of co-pyrolysis of oil shale and low density polyethylene mixtures and characterization of pyrolysis liquid. *Journal of the Energy Institute*, 90(3), 355-362.
- Chang, S. H. (2023). Plastic waste as pyrolysis feedstock for plastic oil production: A review. *Science of The Total Environment*, 877, 162719.
- Cui, Z., Mei, T., Yao, J., Hou, B., Zhu, X., Liu, X., & Wang, X. (2018). Cabbage-like nitrogen-doped graphene/sulfur composite for lithium-sulfur batteries with enhanced rate performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 753, 622-629.
- Dai, L., Karakas, O., Cheng, Y., Cobb, K., Chen, P., & Ruan, R. (2023). A review on carbon materials production from plastic wastes. *Chemical Engineering Journal*, 453, 139725.
- Deng, J., You, Y., Sahajwalla, V., & Joshi, R. K. (2016). Transforming waste into carbon-based nanomaterials. *Carbon*, 96, 105-115.
- Dhali, S., Karakoti, M., Dandapat, A., & Sahoo, N. G. (2023). Synthesis of graphene from waste plastic and its applications. In *Graphene Extraction from Waste* (pp. 55-76). Woodhead Publishing.
- Dick, D. T., Agboola, O., & Ayeni, A. O. (2020). Pyrolysis of waste tyre for high-quality fuel products: A review. *AIMS Energy*, 8(5), 869-895.
- Dimitris, S., & Achilias, L. A. (2014). Recent advances in the chemical recycling of polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA). *Mater. Recycl. Trends Perspect*, 3, 64.
- Ding, J. H., Zhao, H. R., Zheng, Y., Zhao, X., & Yu, H. B. (2018). A long-term anticorrosive coating through graphene passivation. *Carbon*, 138, 197-206.
- Dong, S., Xia, L., Guo, T., Zhang, F., Cui, L., Su, X., ... & Sun, J. (2018). Controlled synthesis of flexible graphene aerogels macroscopic monolith as versatile agents for wastewater treatment. *Applied Surface Science*, 445, 30-38.
- Dubdub, I., & Al-Yaari, M. (2020). Pyrolysis of mixed plastic waste: I. kinetic study. *Materials*, 13(21), 4912.
- Edwards, R. S., & Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5(1), 38-51.
- El Essawy, N. A., Ali, S. M., Farag, H. A., Konsowa, A. H., Elnouby, M., & Hamad, H. A. (2017). Green synthesis of graphene from recycled PET bottle wastes for use in the adsorption of dyes in aqueous solution. *Ecotoxicology and environmental safety*, 145, 57-68.
- Evode, N., Qamar, S. A., Bilal, M., Barceló, D., & Iqbal, H. M. (2021). Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4, 100142.
- Garg, K. K., Pandey, S., Kumar, A., Rana, A., Sahoo, N. G., & Singh, R. K. (2022). Graphene nanosheets derived from waste plastic for cost-effective thermoelectric applications. *Results in Materials*, 13, 100260.
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3), 183-191.

- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, 3(7), e1700782.
- Ghodke, P. K., Sharma, A. K., Moorthy, K., Chen, W. H., Patel, A., & Matsakas, L. (2022). Experimental Investigation on Pyrolysis of Domestic Plastic Wastes for Fuel Grade Hydrocarbons. *Processes*, 11(1), 71.
- Hashmi, A., Singh, A. K., Jain, B., & Singh, A. (2020). Muffle atmosphere promoted fabrication of graphene oxide nanoparticle by agricultural waste. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(8), 627-636.
- Ikram, R., Jan, B. M., & Ahmad, W. (2020). Advances in synthesis of graphene derivatives using industrial wastes precursors; prospects and challenges. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 15924-15951.
- Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Schaller, D., Khan, M. M. K., Hasan, M. M., & Hazrat, M. A. (2022). Transport fuel from waste plastics pyrolysis—A review on technologies, challenges and opportunities. *Energy Conversion and Management*, 258, 115451.
- Jung, H., Shin, G., Kwak, H., Hao, L. T., Jegal, J., Kim, H. J., ... & Oh, D. X. (2023). Review of polymer technologies for improving the recycling and upcycling efficiency of plastic waste. *Chemosphere*, 138089.
- Jung, H., Shin, G., Kwak, H., Hao, L. T., Jegal, J., Kim, H. J., ... & Oh, D. X. (2023). Review of polymer technologies for improving the recycling and upcycling efficiency of plastic waste. *Chemosphere*, 138089.
- Kalali, E. N., Lotfian, S., Shabestari, M. E., Khayatzadeh, S., Zhao, C., & Nezhad, H. Y. (2023). A critical review of the current progress of plastic waste recycling technology in structural materials. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 100763.
- Karakoti, M., Pandey, S., Tatrari, G., Dhapola, P. S., Jangra, R., Dhali, S., ... & Sahoo, N. G. (2022). A waste to energy approach for the effective conversion of solid waste plastics into graphene nanosheets using different catalysts for high performance supercapacitors: a comparative study. *Materials Advances*, 3(4), 2146-2157.
- Karakoti, M., Pandey, S., Tatrari, G., Dhapola, P. S., Jangra, R., Dhali, S., ... & Sahoo, N. G. (2022). A waste to energy approach for the effective conversion of solid waste plastics into graphene nanosheets using different catalysts for high performance supercapacitors: a comparative study. *Materials Advances*, 3(4), 2146-2157.
- Kumar, N., Salehiyan, R., Chauke, V., Botlhoko, O. J., Setshedi, K., Scriba, M., ... & Ray, S. S. (2021). Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. *FlatChem*, 27, 100224.
- Kumar, R., Singh, R. K., & Singh, D. P. (2016). Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbon based nanomaterials: Graphene and CNTs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 976-1006.
- Kumar, S., Singh, E., Mishra, R., Kumar, A., & Caucci, S. (2021). Utilization of plastic wastes for sustainable environmental management: a review. *ChemSusChem*, 14(19), 3985-4006.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), 385-388.

- Lee, X. J., Hiew, B. Y. Z., Lai, K. C., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Rigby, S. (2019). Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98, 163-180.
- Li, B., Wu, C., Xu, J., Hu, D., Zhang, T., Fang, X., & Tong, J. (2020). One-pot redox synthesis of graphene from waste graphite of spent lithium ion batteries with peracetic acid assistance. *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122397.
- Li, D.; Chen, H.; Zhang, Y.; Yang, J.; Yuan, H.; Chen, Y. Upcycling biomass tar into highly porous, defective and pyridinic-n-enriched graphene nanohybrid as efficient bifunctional catalyst for Zn- air battery. *Electrochim. Acta* 2020, 364, 137319.
- Li, Z., Wu, P., Wang, C., Fan, X., Zhang, W., Zhai, X., ... & Hou, J. (2011). Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources. *ACS nano*, 5(4), 3385-3390.
- Liu, H., Chen, W., Zhang, R., Xu, C., Huang, X., Peng, H., ... & Miao, Z. (2021). Bioinspired in situ self-catalyzing strategy towards graphene nanosheets with hierarchical structure derived from biomass for advanced supercapacitors. *Applied Surface Science*, 566, 150692.
- Lonkar, S. P., Deshmukh, Y. S., & Abdala, A. A. (2015). Recent advances in chemical modifications of graphene. *Nano Research*, 8, 1039-1074.
- López, A., De Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., & Adrados, A. (2011). Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 62-71.
- López, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., & Adrados, A. (2010). Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. *Waste Management*, 30(4), 620-627.
- López, G., Olazar, M., Artetxe, M., Amutio, M., Elordi, G., & Bilbao, J. (2009). Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), 539-543.
- Losurdo, M., Giangregorio, M. M., Capezzuto, P., & Bruno, G. (2011). Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(46), 20836-20843.
- Luo, S., Xiao, B., Hu, Z., & Liu, S. (2010). Effect of particle size on pyrolysis of single-component municipal solid waste in fixed bed reactor. *International journal of hydrogen energy*, 35(1), 93-97.
- Magne, T. M., de Oliveira Vieira, T., Alencar, L. M. R., Junior, F. F. M., Gemini-Piperni, S., Carneiro, S. V., ... & Santos-Oliveira, R. (2021). Graphene and its derivatives: understanding the main chemical and medicinal chemistry roles for biomedical applications. *Journal of nanostructure in chemistry*, 1-35.
- Maitlo, G., Ali, I., Maitlo, H. A., Ali, S., Unar, I. N., Ahmad, M. B., ... & Afridi, M. N. (2022). Plastic waste recycling, applications, and future prospects for a sustainable environment. *Sustainability*, 14(18), 11637.
- Mbayachi, V. B., Ndayiragije, E., Sammani, T., Taj, S., & Mbuta, E. R. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, 3, 100163.

- Miandad, R., Rehan, M., Nizami, A. S., El-Fetouh Barakat, M. A., & Ismail, I. M. (2016). The energy and value-added products from pyrolysis of waste plastics. *Recycling of solid waste for biofuels and bio-chemicals*, 333-355.
- Mohamed, H. H., & Alsanea, A. A. (2020). TiO₂/carbon dots decorated reduced graphene oxide composites from waste car bumper and TiO₂ nanoparticles for photocatalytic applications. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3082-3091.
- Nazari, L., Xu, C., Ray, M. B., Nazari, L., Xu, C., & Ray, M. B. (2021). Waste Plastics Management and Conversion into Liquid Fuels and Carbon Materials. *Advanced and Emerging Technologies for Resource Recovery from Wastes*, 157-178.
- Olatomiwa, A. L., Adam, T., Gopinath, S. C., Kolawole, S. Y., Olayinka, O. H., & Hashim, U. (2022). Graphene synthesis, fabrication, characterization based on bottom-up and top-down approaches: An overview. *Journal of Semiconductors*, 43(6), 061101.
- PAGEV, Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı, (2022). Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu -2022.
- Pan, F., Jin, J., Fu, X., Liu, Q., & Zhang, J. (2013). Advanced oxygen reduction electrocatalyst based on nitrogen-doped graphene derived from edible sugar and urea. *ACS applied materials & interfaces*, 5(21), 11108-11114.
- Panahi-Kalamuei, M., Amiri, O., & Salavati-Niasari, M. (2020). Green hydrothermal synthesis of high quality single and few layers graphene sheets by bread waste as precursor. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 2679-2690.
- Pandey, S., Karakoti, M., Dhali, S., Karki, N., SanthiBhushan, B., Tewari, C., ... & Sahoo, N. G. (2019). Bulk synthesis of graphene nanosheets from plastic waste: an invincible method of solid waste management for better tomorrow. *Waste management*, 88, 48-55.
- Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in materials science*, 90, 75-127.
- Pathak, M., Tatrari, G., Karakoti, M., Pandey, S., Sahu, P. S., Saha, B., & Sahoo, N. G. (2022). Few layer graphene nanosheets from kinnow peel waste for high-performance supercapacitors: A comparative study with three different electrolytes. *Journal of Energy Storage*, 55, 105729.
- Phiri, J., Gane, P., & Maloney, T. C. (2017). General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, 215, 9-28.
- Purkait, T., Singh, G., Singh, M., Kumar, D., & Dey, R. S. (2017). Large area few-layer graphene with scalable preparation from waste biomass for high-performance supercapacitor. *Scientific reports*, 7(1), 15239.
- Raghavan, N., Thangavel, S., & Venugopal, G. (2017). A short review on preparation of graphene from waste and bioprecursors. *Applied Materials Today*, 7, 246-254.
- Ramadas, M., Bharath, G., Ponpandian, N., & Ballamurugan, A. M. (2017). Investigation on biophysical properties of Hydroxyapatite/Graphene oxide (HAp/GO) based binary nanocomposite for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 199, 179-184.

- Randviir, E. P., Brownson, D. A., & Banks, C. E. (2014). A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17(9), 426-432.
- Riedl, C., Coletti, C., & Starke, U. (2010). Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC (0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(37), 374009.
- Ruan, G., Sun, Z., Peng, Z., & Tour, J. M. (2011). Growth of graphene from food, insects, and waste. *ACS nano*, 5(9), 7601-7607.
- Sankar, S., Lee, H., Jung, H., Kim, A., Ahmed, A. T. A., Inamdar, A. I., ... & Kim, D. Y. (2017). Ultrathin graphene nanosheets derived from rice husks for sustainable supercapacitor electrodes. *New Journal of Chemistry*, 41(22), 13792-13797
- Schyns, Z. O., & Shaver, M. P. (2021). Mechanical recycling of packaging plastics: A review. *Macromolecular rapid communications*, 42(3), 2000415.
- Sethi, B. (2016). Methods of recycling. *Recycling of polymers: Methods, characterization and applications*, 55-114.
- Sharma, S., Kalita, G., Hirano, R., Shinde, S. M., Papon, R., Ohtani, H., & Tanemura, M. (2014). Synthesis of graphene crystals from solid waste plastic by chemical vapor deposition. *Carbon*, 72, 66-73.
- Siddiqui, M. N., & Redhwi, H. H. (2009). Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Processing Technology*, 90(4), 545-552.
- Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I. P. S., Feo, L., & Fraternali, F. (2017). Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites Part B: Engineering*, 115, 409-422.
- Singh, P., & Sharma, V. P. (2016). Integrated plastic waste management: environmental and improved health approaches. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 692-700.
- Singh, P., Bahadur, J., & Pal, K. (2017). One-step one chemical synthesis process of graphene from rice husk for energy storage applications. *Graphene*, 6(3), 61-71.
- Sogancioglu, M., Yel, E., & Ahmetli, G. (2017). Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars. *Journal of Cleaner Production*, 165, 369-381.
- Sogancioglu, M., Yel, E., & Ahmetli, G. (2017). Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars. *Journal of Cleaner Production*, 165, 369-381.
- Soldano, C., Mahmood, A., & Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8), 2127-2150.
- Subrahmanyam, K. S., Panchakarla, L. S., Govindaraj, A., & Rao, C. N. R. (2009). Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4257-4259.
- Sun, Z., Zheng, M., Hu, H., Dong, H., Liang, Y., Xiao, Y., ... & Liu, Y. (2018). From biomass wastes to vertically aligned graphene nanosheet arrays: A catalyst-free

- synthetic strategy towards high-quality graphene for electrochemical energy storage. *Chemical Engineering Journal*, 336, 550-561.
- Syamsiro, M., Saptoadi, H., Norsujianto, T., Noviasri, P., Cheng, S., Alimuddin, Z., & Yoshikawa, K. (2014). Fuel oil production from municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors. *Energy Procedia*, 47, 180-188.
- Tamuly, J., Bhattacharjya, D., & Saikia, B. K. (2022). Graphene/graphene derivatives from coal, biomass, and wastes: Synthesis, energy applications, and perspectives. *Energy & Fuels*, 36(21), 12847-12874.
- Tatrari, G., Tewari, C., Bohra, B. S., Pandey, S., Karakoti, M., Kumar, S., ... & Sahoo, N. G. (2021). Waste plastic derived graphene sheets as nanofillers to enhance mechanical strength of concrete mixture: An inventive approach to deal with universal plastic waste. *Cleaner Engineering and Technology*, 5, 100275.
- Theophile, N., & Jeong, H. K. (2017). Electrochemical properties of poly (vinyl alcohol) and graphene oxide composite for supercapacitor applications. *Chemical Physics Letters*, 669, 125-129.
- Tour, J. M. (2020). Flash graphene from plastic waste. *ACS Nano*, 14(11), 15595-15604.
- Tripathi, S. M. R. I. T. I., Yadav, A. S. H. U. T. O. S. H., & Tripathi, D. M. (2016). Plastic waste: Environmental pollution, health hazards and biodegradation strategies. *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety; Springer Nature: Singapore*, 99-133.
- Wang, Z., Li, N., Shi, Z., & Gu, Z. (2010). Low-cost and large-scale synthesis of graphene nanosheets by arc discharge in air. *Nanotechnology*, 21(17), 175602.
- Whitener Jr, K. E., & Sheehan, P. E. (2014). Graphene synthesis. *Diamond and related materials*, 46, 25-34.
- Wu, T., Ding, G., Shen, H., Wang, H., Sun, L., Jiang, D., ... & Jiang, M. (2013). Triggering the continuous growth of graphene toward millimeter-sized grains. *Advanced Functional Materials*, 23(2), 198-203.
- Wyss, K. M., Beckham, J. L., Chen, W., Luong, D. X., Hundi, P., Raghuraman, S., Shahsavari, R., & Tour, J. M. (2021). Converting plastic waste pyrolysis ash into flash graphene. *Carbon*, 174, 430-438.
- Yaqoob, L., Noor, T., & Iqbal, N. (2022). Conversion of plastic waste to carbon-based compounds and application in energy storage devices. *ACS omega*, 7(16), 13403-13435.
- Yi, M., & Shen, Z. (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22), 11700-11715.
- Zhang, Z., Fraser, A., Ye, S., Merle, G., & Barralet, J. (2019). Top-down bottom-up graphene synthesis. *Nano Futures*, 3(4), 042003.
- Zhen, Z., & Zhu, H. (2018). Structure and properties of graphene. In *Graphene* (pp. 1-12). Academic Press.
- Zheng, K., Wu, Y., Hu, Z., Wang, S., Jiao, X., Zhu, J., ... & Xie, Y. (2023). Progress and perspective for conversion of plastic wastes into valuable chemicals. *Chemical Society Reviews*.

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0002-1690-8203

Ad Soyad : Mahmut ÖZTÜRK

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2024, Yüksek Lisans, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Teknolojisi Bilim Dalı
- 2021, Araştırma Görevlisi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- 2020, Lisans, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Yayınlar:

- **Öztürk, M.**, Evin, E., Özkan, A., Banar, M. (2023). Comparison of waste lithium-ion batteries recycling methods by different decision making techniques. Environmental Research and Technology, 6(3), 226-241.

Bildiriler:

- **Öztürk M.**, Özdemir A., Özkan A., Günkaya Z., Banar M., 2022. “Tarladan Çatala Stratejisine Göre Ekmek Üretiminin Yaşam Döngüsü Analizi: Türkiye Örneği”, 6th Engineers of Future International Student Symposium (EFIS2022), 1-2 Temmuz 2022, Zonguldak.
- **Öztürk M.**, Evin E., Özkan A., Banar M., 2022. “Selection of Recycling Methods for Waste Lithium-ion Batteries (LIBs) Used in Electric Vehicles by Multi-Criteria Decision Making”, 6th EurAsia Waste Management Symposium, 24-26 Ekim, İstanbul.
- **Öztürk M.**, Özkan A., Günkaya Z., Banar M., 2023. “Graphene Nanosheet Synthesis From Waste Plastics Via Pyrolysis”, 11th Global Conference on Global Warming (GCGW-2023), 14-16 Haziran, İstanbul.

- **Öztürk M.**, Günkaya Z., Çiftçi N. E., Özkan A., Banar M., 2023. “Environmental Comparison Of Different Coal-Fired Technologies Used by Thermal Power Plants Via Life Cycle Assessment”, 11th Global Conference on Global Warming (GCGW-2023), 14-16 Haziran, İstanbul.

Projeler:

- 2023, TÜBİTAK 1001 Projesi, “Lityum-iyon Pillerin Termal Yönetimi İçin Kullanılacak Olan Kompozit Faz Değişim Malzemesinin Atıklardan Üretimi”, **(Bursiyer)**, Proje No: 123M896.
- 2023, 2022, Eskişehir Teknik Üniversitesi Araştırma Destek Projesi, “Atıklardan Üretilmiş Kompozit Faz Değişim Malzemelerinin Li-ion Pillerin Termal Yönetiminde Kullanım Potansiyelinin Belirlenmesi”, **(Araştırmacı)**, Proje No: 22ADP327, Proje Süresi: Mayıs 2023-Mayıs 2024.
- 2022, Eskişehir Teknik Üniversitesi Araştırma Destek Projesi, “Atıklardan Grafen Nanolevha Üretimi”, **(Araştırmacı)**, Proje No: 22ADP327, Proje Süresi: Kasım 2022-Kasım 2023.
- 2021, Eskişehir Teknik Üniversitesi Araştırma Destek Projesi, “Atık Termoplastiklerin Faz Değişimi Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi”, **(Bursiyer)**, Proje No: 20ADP199, Proje Süresi: Aralık 2020-Aralık 2021.
- 2021, Eskişehir Teknik Üniversitesi Araştırma Destek Projesi, “Atık LDPE ile Üretilen Faz Değişim Malzemelerinin Özelliklerine Organik/İnorganik Destekleyici Nanomalzemelerin Etkisinin Araştırılması”, **(Araştırmacı)**, Proje No:22ADP097, Proje Süresi: Aralık 2021-Aralık 2022.