



**FARKLI BOYAR MADDELERLE KATKILANMIŞ
GRAFEN KOMPOZİT KAĞIT ELEKTROTLARIN
HAZIRLANMASI VE AMPEROMETRİK
SENSÖR UYGULAMALARI**

Zerîş AKSU

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

2017

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI BOYAR MADDELERLE KATKILANMIŞ GRAFEN
KOMPOZİT KAĞIT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE
AMPEROMETRİK SENSÖR UYGULAMALARI**

Zerîş AKSU

**KİMYA ANABİLİM DALI
Analitik Kimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**FARKLI BOYAR MADDELERLE KATKILANMIŞ GRAFEN KOMPOZİT
KAĞIT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE AMPEROMETRİK SENSÖR
UYGULAMALARI**

Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU danışmanlığında, Zeriş AKSU tarafından hazırlanan bu çalışma 24/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Analitik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Önder METİN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. Fatih YETİM

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 01.06.2017 tarih ve 22 . / . 13 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI BOYAR MADDELERLE KATKILANMIŞ GRAFEN KOMPOZİT KAĞIT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE AMPEROMETRİK SENSÖR UYGULAMALARI

Zeriş AKSU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

Bu tez çalışması kapsamında, grafen oksit (GO) yapısına, fenazin grubundan nötral kırmızı ve safranin, fenotiyazin grubundan metilen mavisi ve tiyonin, fenoksazin grubundan nil mavisi A ve brilliant kresil mavisi, ksanten grubundan pyronin Y ve rodamin B, akridin grubundan akriflavin, tiyazol grubundan tiyoflavin T boyar maddeleri katkılanarak müstakil ve esnek özelliklere sahip kompozit kağıt elektrotlar hazırlandı. Kompozit kağıt elektrotların hazırlanmasında, GO ve boyar madde içeren süspansiyonlar membran üzerinden vakum filtrasyonu yöntemi ile filtre edildi ve yapıdaki GO'nun indirgenmiş grafen oksite (rGO) dönüşümü için HI ile muamele edilerek rGO/boyar madde kağıtları hazırlandı. Hazırlanan tüm kompozit elektrotların karakterizasyonu için taramalı tünelleme mikroskopi, taramalı elektron mikroskopi, elektron dağılımlı spektroskopisi, X-ışınları difraksiyonu, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, Raman spektroskopisi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, dört nokta iletkenlik ölçümü, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanıldı. Tüm boyar madde katkılı grafen kağıt elektrotlar kullanılarak nitritin (NO_2^-) elektrokatalitik oksidasyonu gerçekleştirildi ve akriflavin katkılı grafen kağıt elektrotun en iyi elektrokatalitik etkiye sahip olduğu belirlendi. Amperometrik nitrit sensörü olarak rGO/akriflavin kağıt elektrotun oldukça geniş doğrusal çalışma aralığına ve nispeten iyi bir tayin limitine sahip olduğu tespit edildi. Hazırlanan rGO/akriflavin sensörün en önemli avantajı esnek ve dayanıklı olması nedeniyle modüler uygulamalara uyumlu olmasıdır.

2017, 159 sayfa

Anahtar Kelimeler: Grafen, amperometrik sensör, boyar madde, müstakil elektrot, nitrit.

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION OF GRAPHENE COMPOSITE PAPER ELECTRODES DOPED WITH DIFFERENT DYES AND THEIR AMPEROMETRIC SENSOR APPLICATIONS

Zeriş AKSU

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry
Division of Analytical Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

In this study, free-standing and flexible composite paper electrodes were prepared by doping graphene oxide (GO) with different dye molecules; neutral red and safranin from phenazine group, methylene blue and thionine from phenothiazine group, nil blue A and brilliant cresyl blue from phenoxazine group, pyronin Y and rhodamine B from xanthene group, acriflavine from acridine group, thioflavine T from thiazole group. For this purpose, composite paper electrodes were prepared by vacuum filtration of suspensions containing GO and dye through a membrane. Then, GO was chemically reduced to reduced graphene oxide (rGO) in the GO/dye papers structure with HI treatment procedure to prepare rGO/dye papers. Characterization of these composite papers was carried out by using scanning tunneling microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, powder X-ray diffraction spectroscopy, UV-visible absorption spectroscopy, fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, electrochemical impedans spectroscopy, four point probe conductivity measurements, cyclic voltammetry, and chronoamperometry techniques. All composite papers were tested for electrocatalytic oxidation of nitrite (NO_2^-) and it was determined that the acriflavine doped graphene paper electrode exhibited the best electrocatalytic effect. The rGO/acriflavine paper exhibited wide linear range and relatively good detection limit as an amperometric nitrite sensor. The most important advantage of this sensor is to have a high flexibility and stability, which makes it suitable for modular applications.

2017, 159 pages

Keywords: Graphene, dye, free-standing electrode, nitrite, amperometric sensor.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol göstererek desteğini esirgemeyen, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Burs desteğinden dolayı TÜBİTAK'a (Proje no: 113Z342) teşekkür ederim.

İlgi ve yardımlarından dolayı başta Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR olmak üzere, Analitik Kimya Anabilim dalındaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, çalışma esnasında desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Ezgi TOPÇU'ya, Sayın Oğuz BAYINDIR'a, Sayın Elif ERÇARIKCI'ya, Sayın Ayşe ÖZTÜRK'e, Sayın Tuğba ÖMÜR'e, Sayın Züleyha KUDAŞ'a, üzerimde sonsuzluğa adanmış emekleri için Kimya bölümündeki tüm hocalarıma, birlikte çalışıp yol aldığım tüm arkadaşlarıma ve her zaman yanımda olan Sayın Fatma KOÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında, tecrübelerinden faydalandığım ve tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü, güler yüz ve sabrından dolayı Sayın Arş. Gör. Kader DAĞCI KIRANŞAN'a teşekkür ederim.

Elektriksel iletkenlik ölçümü ile ilgili desteklerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Emre GÜR'e teşekkür ederim.

Temellerimi sağlam atmamda bana klavuz olmuş ve bugün beni en temiz duygularıyla seven ve destekleyen çekirdek aileme ve özellikle kız kardeşim Yudum AKSU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zeriş AKSU

Mayıs, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Karbon Esaslı Materyaller.....	1
1.1.1. Grafenin yapısı ve özellikleri	3
1.1.2. Grafenin uygulama alanları	5
1.1.3. Grafenin sentez yöntemleri	6
1.1.3.a. Mekanik ayrıştırma.....	7
1.1.3.b. Kimyasal buhar depozisyonu	7
1.1.3.c. Epitaksiyel büyüme	8
1.1.3.d. Elektrokimyasal yöntem	9
1.1.3.e. Ball milling yöntemi	10
1.1.3.f. Hummers yöntemi.....	11
1.1.4. GO ve özellikleri	12
1.1.5. rGO ve özellikleri.....	13
1.1.6. Müstakil GO ve rGO kağıtların hazırlanması ve özellikleri	14
1.2. GO ve Boyar Madde Etkileşimi	17
1.3. Boyar Maddeler	19
1.3.1. Boyar maddelerin genel özellikleri	19
1.3.2. Fenazin türü boyar maddeler	21
1.3.3. Fenotiyazin türü boyar maddeler.....	22
1.3.4. Fenoksazin türü boyar maddeler	23
1.3.5. Ksanten türü boyar maddeler	23
1.3.6. Akridin türü boyar maddeler	24
1.3.7. Tiyazol türü boyar maddeler	24

1.4. Nitrit ve önemi.....	25
2. KAYNAK ÖZETLERİ	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	71
3.1. Materyaller	71
3.1.1. Elektrokimyasal hücreler.....	71
3.1.2. Elektrotlar	72
3.1.2.a. Referans elektrot.....	72
3.1.2.b. Karşıt elektrot	75
3.1.2.c. Çalışma elektrodu	76
3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit	82
3.1.4. Kimyasallar ve kullanılan çözeltiler.....	83
3.2. Yöntemler.....	84
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler.....	84
3.2.1.a. Voltametri.....	84
3.2.1.b. Amperometri	87
3.2.1.c. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi.....	90
3.2.1.d. İletkenlik ölçüm teknikleri	91
3.2.2. Moleküler absorpsiyon yöntemleri.....	92
3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskopisi:	92
3.2.2.b. Kızılötesi (IR) spektroskopisi:.....	95
3.2.2.c. Raman spektroskopisi.....	97
3.2.3. X- Işını yöntemleri	100
3.2.3.a. X-Işınlarının kırınımı (Difraksiyonu).....	100
3.2.3.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	103
3.2.3.c. Elektron Dağılımlı Spektroskopi (EDS).....	105
3.2.4. Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM)	105
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	109
4.1. GO Yüzeyine Tutunan Boyar Madde Miktarının Belirlenmesi	109
4.2. Optik İncelemeler	110
4.3. Kompozit rGO/boyar Madde Kağıt Elektrotların Hazırlanması ve	
Karakterizasyonları	116
4.3.1. FTIR spektroskopisi	116

4.3.2. Raman spektroskopisi.....	119
4.3.3. SEM ve EDS analizleri.....	120
4.3.4. XRD.....	127
4.3.5. Dönüşümlü voltametri.....	129
4.3.6. EIS.....	130
4.3.7. Elektriksel iletkenlik ölçümleri.....	132
4.4. Amperometri Çalışmaları.....	133
4.4.1. rGO/Acr kompozit kağıt elektrot için optimum koşulların belirlenmesi.....	136
4.4.2. rGO/Acr kompozit kağıt elektrot üzerinde NO ₂ ⁻ 'nin amperometrik tayini....	138
4.4.3. rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun stabilite, yeniden üretilebilirlik ve esnekliğinin belirlenmesi.....	140
4.4.4. Girişim çalışmaları ve gerçek numune analizi.....	144
5. SONUÇLAR.....	147
KAYNAKLAR.....	149
ÖZGEÇMİŞ.....	160

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
A	Yüzey alanı
A	Absorbans
Acr	Akriflavin
b	Işığın numune içinde aldığı yol uzunluğu
BCB	Brilliant kresil mavisi
C	İletkenin bileşimine bağlı bir sabit
C	Konsantrasyon
C _A	Analit konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
d	Atom düzlemleri arasındaki uzaklık
e	Elektron yükü
E	Potansiyel
E°	Standart elektrot potansiyeli
E _{1/2}	Yarı pik potansiyeli
E _p	Pik potansiyeli
F	Faraday sabiti
GO	Grafen oksit
h	Planck sabiti
IR	Ohmik düşme
I _t	Tünelleme akımı
i	Akım
i _p	Pik akımı
J	Akım yoğunluğu
k	Hız sabiti
M*	Molekülün uyarılmış hali
MB	Metilen mavisi
n	Elektron sayısı
NBA	Nil mavisi A

NR	Nötral kırmızısı
O _x	Yükseltgenme
P	Çıkan ışığın şiddeti
P ₀	Gelen ışığın şiddeti
PBS	Fosfat tamponu
PyY	Pyronin Y
Red	İndirgenme
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
RhB	Rodamin B
s	Saniye
Saf	Safranin
T	Geçirgenlik
t	Zaman
Thi	Tiyonin
ThT	Tiyoflavin T
V	Potansiyel fark
ΔE _p	Pik potansiyelleri arasındaki fark
ε	Molar absorbtivite katsayısı
η	Aşırı potansiyel
λ	Dalga boyu
ν	Frekans
ν	Tarama hızı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Karbon allotroplarının yapıları	1
Şekil 1.2. Grafenin kimyasal yapısı	5
Şekil 1.3. Grafen sentez yöntemleri	6
Şekil 1.4. Mekanik ayrıştırma yöntemi	7
Şekil 1.5. CVD yöntemi ile grafen sentezi	8
Şekil 1.6. Grafenin epitaksiyel büyümesi	9
Şekil 1.7. Elektrokimyasal yöntem ile grafen sentezi	9
Şekil 1.8. Ball milling yöntemi	10
Şekil 1.9. Hummers yöntemi ile GO sentezi	12
Şekil 1.10. Kimyasal olarak hazırlanan rGO dispersiyonu ve rGO filmin şematik gösterimi	13
Şekil 1.11. Kağıt elde etme ve indirgenme yöntemleri	16
Şekil 1.12. a) GO filminin ve b) 100°C’de 1 saat HI ile indirgenme sonrası rGO filminin dijital kamera fotoğrafları	17
Şekil 1.13. Boyar maddelerin molekül yapıları	20
Şekil 2.1. (A) Kimyasal olarak hazırlanan grafen dispersiyonlarının vakum filtrasyonu ile süzülmesi sonucu hazırlanan müstakil grafen kağıtların ön ve arka yüzeylerini gösteren dijital kamera fotoğrafları (B) Grafen kağıt örneğinin pürüzsüz yüzeyinin üstten SEM görüntüsü (C, D) 6 µm kalınlığındaki grafen kağıtların yan kesit SEM görüntüsü	29
Şekil 2.2. (a) GO ve (b) rGO tabakalarının AFM görüntüsü, (c) Müstakil ve esnek GO (üstte) ve rGO (alt) kağıtların dijital kamera fotoğrafları (c) (İç şekil) beyaz ışık ile aydınlatılan GO (üstte) ve rGO (alt) kağıtların dijital kamera fotoğrafları (d) GO (üstte) ve rGO (alt) kağıtlarının kalınlığını gösteren yan kesit SEM görüntüleri	30
Şekil 2.3. Farklı indirgeme ajanları tarafından GO filmlerinin (a) indirgenme öncesi (b-d) indirgenme sonrası (b) HI (c) Hidrazin buharı (d) %85 Hidrazin, 50 mM NaBH ₄ çözeltisi ve %55 HI oda sıcaklığında 16 saat daldırıldıktan sonra dijital kamera fotoğrafları (e) GO film ve HI ile indirgenmiş GO	

filmi gerilme-deformasyon eğrisi (f) indirgenme öncesi (g-h) indirgenme sonrası (g) HI (h) Hidrazin buharı ile GO filmlerin SEM görüntüleri	31
Şekil 2.4. (a) Grafit, GtO, GO ve rGO dispersiyonlarının dijital kamera fotoğrafları. "0h" işaretli dispersiyonun sonikasyon sonrasındaki görüntüleri, "2h" işaretli dispersiyon ise 2 saat bekletildikten sonraki görüntüleri (b) Mika yüzey üzerinde kurutulan GO nanolevhaların AFM görüntüsü (c) Yükseklik profili AFM görüntüsü (d) GO'nun (e) silikon levha üzerinde kurutulan rGO'nun SEM görüntüleri	32
Şekil 2.5. Vakumlu süzme cihazı, anodisk filtre kağıdından ayrılmış xGnP kağıt numunesi ve mekanik esnek xGnP kağıdın dijital kamera fotoğrafı	33
Şekil 2.6. Vakum filtrasyonu ile elde edilen (a) Grafen kağıt (b) esnek grafen kağıdın dijital kamera görüntüsü (c) ve (d) Grafen kağıdın yan kesit FESEM görüntüsü	34
Şekil 2.7. (a) S-GnP'nin hazırlanışının şematik gösterimi (b, f) 0,5S-0,5 GnP (c, g) 0,6S-0,4GnP (d, h) 0,7S-0,3GnP and (e, i) 0,8S-0,2GnP örneklerin farklı büyütme FESEM görüntüleri	35
Şekil 2.8. (a) T-Nb ₂ O ₅ /grafen kompozit kağıtların (i) solvotermal işlem (ii) vakum filtrasyonu (iii) ısıtma işlemi ile üretimi (b) GO, NbCl ₅ +GO ve Nb ₂ O ₅ /rGO kolloidal süspansiyonların dijital kamera fotoğrafları (c) Nb ₂ O ₅ /rGO (d) T-Nb ₂ O ₅ /grafen kompozit kağıtların dijital kamera fotoğrafları	36
Şekil 2.9. 3D Grafenin (A) 90°C'de reaksiyonun gerçekleştiği farklı sürelerin (B) reaksiyonun gerçekleştiği farklı sıcaklıkların (C) TA/GO'nun farklı kütle oranlarının (D) GO'nun farklı konsantrasyonlarının dijital kamera fotoğrafları.....	37
Şekil 2.10. (a) Grafen levhanın yüzey SEM görüntüsü (b) TA-GA yüzey, (c, d) yan kesit SEM görüntüleri	38
Şekil 2.11. rGO/PbSe _{0,5} PbS _{0,5} hibrid kağıt elektrotun hazırlanma prosedürü	39
Şekil 2.12. GO, rGO ve 450 mV'da 2 saatlik elektrodpozisyon ile hazırlanan rGO/PbSe _{0,5} PbS _{0,5} hibrid kağıt elektrotun XRD spektrumu	40
Şekil 2.13. GS'nin (A) TEM (B) SEM (C) FTIR ve (D) AFM görüntüleri	41
Şekil 2.14. (a) GO, U-G, RhB-G dispersiyonların dijital kamera fotoğrafları (b) GO ve (c) RhB-G kompozitlerinin AFM görüntüleri.....	42

Şekil 2.15. RhB-G'nin su içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-görünür bölge absorpsiyonu.....	42
Şekil 2.16. (a) GO, RhB, U-G ve RhB-G'nin TGA eğrileri (b) GO (sol) ve RhB-G (sağ) C 1s XPS spektrumları	43
Şekil 2.17. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotların hazırlanma prosedürü (Topçu <i>et al.</i> 2016).	44
Şekil 2.18. (a) GO dispersiyonu, AgNPs süspansiyonu, MB çözeltisi ve GO/MB/AgNPs kompozit karışımlarına ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları (b) GO (1,0 mgL ⁻¹)/ MB'nin (0,1 mM) farklı oranlarına sahip dispersiyonlara ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	45
Şekil 2.19. (A) GO'nun, RhB'nin ve GO-RhB hibritin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu (B) GO yüzeyine RhB'nin adsorpsiyon eğrileri	46
Şekil 2.20. (A) GO'nun (B) GO-RhB hibritin (C ve D) GO-RhB yüksek çözünürlüklü AFM görüntüsü	47
Şekil 2.21. NR-FGN sentezinin şematik gösterimi.....	48
Şekil 2.22. (A) (a) Grafitin (b) NR'nin (c) GO'nun ve (d) NR-FGN'nin Raman spektrumları (B) (a) grafitin (b) GO'nun ve (c) NR-FGN'nin XRD spektrumları.....	49
Şekil 2.23. (A) (a) GO'nun (b) NR'nin (c) NR-FGN'nin FTIR spektrumları (B) (a) NR'nin (b) GO'nun (c) NR-FGN'nin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu (C) 5 mM Fe(CN) ₆ ^{3/4-} ve 100 mM KCl çözeltisinde (a) GCE, (b) NR-FGN-GCE ve (c) GO-GCE'nin elektrokimyasal impedans spektrumları.....	50
Şekil 2.24. (A) GO'nun AFM görüntüsü (B) GO'nun (C) GO-Thi'nin (D) GO-Thi-Au nanokompozitin SEM görüntüsü	51
Şekil 2.25. (a) GO'nun (b) MB'nin (c) GO-MB nanoyapının FTIR spektrumları	52
Şekil 2.26. (A) GO'nun (B) GO-MB'nin TEM görüntüsü (C) GCE'nin (D) ERGO-MB'nin SEM görüntüsü	53
Şekil 2.27. (a) Au(111) yüzeyi (b) poli(MB) (c) poli(MB)/SDS (d) poli(MB)/GS (e) poli(MB)/GO ince filmlerinin Au(111) elektrot üzerinde alınmış STM görüntüleri	55

Şekil 2.28. GO/PEI kompoziti ile boya adsorpsiyon deneyleri için farklı zaman aralıklarında toplanan süpernatant sıvılar için (a) MB'nin (b) RhB'nin absorpsiyon spektrumları (c) MB ve RhB için uzaklaştırın boya oranına karşı zaman grafikleri.....	56
Şekil 2.29. (a) EGO/MB (b) EGO/MV (c) EGO/RhB (d) rGO/OG etkileşimlerinin şematik gösterimi	57
Şekil 2.30. (a) BCB'nin (b) trimer formunun kimyasal yapısı.	58
Şekil 2.31. PBCB modifiye elektrotların (a) asetat tamponu (pH: 4,1) (b) fosfat tamponu (pH: 7,0) içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları	58
Şekil 2.32. 5 ile 25 döngü arasında GO/MWCNTs/GCE üzerinde RhB'nin elektropolimerizasyonuna ait voltamogramları.....	59
Şekil 2.33. (A) 5 mmolL ⁻¹ [Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} içeren 0,1 molL ⁻¹ KCl'de (a) GCE (b) G-PANI/GCE (c) Au-G-PANI/GCE'ye ait voltamogramlar (B) 5 mmol L ⁻¹ [Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} içeren 0,1 molL ⁻¹ KCl çözeltisinde (a) GCE (b) G-PANI/GCE (c) Au-G-PANI/GCE'ye ait Nyquist eğrileri.....	61
Şekil 2.34. (A) 0,10 mmolL ⁻¹ NO ₂ ⁻ içeren 0,10 molL ⁻¹ PBS'de Au-G-PANI/GCE'nin farklı pH değerlerine ait diferansiyel puls voltağramları (B) Oksidasyon pik akımları ile pH değerleri arasındaki ilişki.....	61
Şekil 2.35. (a,b) Boş/GCE (c) grafen/ GCE (d) K-modifiye grafen/GCE 100 mM PBS (pH: 7,4) içeren 5 mM NO ₂ ⁻ 'nin (a) yokluğunda (b,c,d) varlığında alınmış voltomogramlar	62
Şekil 2.36. 5,0×10 ⁻⁴ molL ⁻¹ NB içeren 0,15 molL ⁻¹ PBS'de (pH: 5,3) PNB'nin oluşumuna ait voltamogram	63
Şekil 2.37. PNB'nin elektropolimerizasyonuna ait mekanizma (Chen <i>et al.</i> 2008).....	64
Şekil 2.38. PBS'de (pH: 7,1) (a ve b) PNB/GCE (c) boş GCE (a ve c) 1,0 x 10 ⁻⁴ molL ⁻¹ NaNO ₂ varlığında (b) NaNO ₂ yokluğunda alınan voltamogramlar .	65
Şekil 2.39. 5×10 ⁻³ molL ⁻¹ NO ₂ ⁻ içeren 0,1 molL ⁻¹ PBS'de (pH: 3,0) (a) boş GCE (b) AuNPs/GCE (c) AuNPs/grafen/GCE'ye ait voltamogramlar.....	66
Şekil 2.40. AuNPs/grafen/GCE üzerinde 5×10 ⁻³ molL ⁻¹ NO ₂ ⁻ içeren 0,1 molL ⁻¹ PBS'de (pH: 3,0) pH değerinin etkisi	66
Şekil 2.41. NO ₂ ⁻ 'nin elektrokimyasal dedeksiyonunun doğrusal aralığı	67

Şekil 2.42. rGO/AgNPs kağıt elektrotların hazırlanmasının şematik gösterimi.....	68
Şekil 2.43. (a) rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit (1, 3) ve rGO/AgNPs (2) kağıt elektrotların $1,0 \times 10^{-3}$ mM NO_2^- içeren (1, 2) ve içermeyen (3) 100 mM PBS’de (pH: 5,0) alınmış voltamogramları (b) rGO/poli(PyY)/AgNPs kompozit kağıt elektrot üzerinde 15 mL 100 mM PBS (pH: 5,0) çözeltisine ardışık NO_2^- ilaveleri ile elde edilen NO_2^- ’nin elektrokatalitik oksidasyonuna karşılık gelen akım yoğunluğu-zaman grafiği (c) Akım-zaman grafiğinden türetilen kalibrasyon eğrisi	69
Şekil 3.1. Üç elektrotlu hücrenin şematik gösterimi.....	71
Şekil 3.2. Standart hidrojen referans elektrota ait temsili gösterim	74
Şekil 3.3. Ag/AgCl referans elektrota ait temsili gösterim.....	75
Şekil 3.4. Platin tel karşıt elektrota ait temsili gösterim	76
Şekil 3.5. Modifiye Hummers yöntemi kullanılarak elde edilen GO sentezinin şematik gösterimi	78
Şekil 3.6. Au(111) yüzeyinde rGO’nun yapısını gösteren STM görüntüsü	79
Şekil 3.7. (a) NR, (b) Saf, (c) MB, (d) Thi, (e) NBA, (f) BCB, (g) PyY, (h) RhB, (i) Acr, (j) ThT çözeltilerinin ve (k) GO/NR, (l) GO/Saf, (m) GO/MB, (n) GO/Thi, (o) GO/NBA, (p) GO/BCB, (q) GO/PyY, (r) GO/RhB, (s) GO/Acr, (t) GO/ThT, (u) GO dispersiyonlarının dijital kamera fotoğrafları.....	80
Şekil 3.8. Boyar madde katkılı rGO kompozit kağıt elektrotları hazırlama prosedürünün şematik gösterimi	81
Şekil 3.9. Boyar madde katkılı GO kağıtların indirgenme prosedürü	82
Şekil 3.10. Boyar madde katkılı GO kağıt elektrotların dijital kamera görüntüsü	82
Şekil 3.11. (a) Akım-potansiyel eğrisi (b) Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel eğrisi.....	85
Şekil 3.12. Karıştırılan kör çözelti içerisine, ardarda farklı derişimlerde analit çözeltisinin eklenmesiyle elde edilen amperomogram.....	88
Şekil 3.13. Karıştırılan kör çözelti içerisine, ardarda farklı derişimlerde analit çözeltisinin eklenmesiyle elde edilen amperomogram.....	88
Şekil 3.14. (A) Randles devresi (B) Nyquist grafiği.....	91
Şekil 3.15. Dört nokta prob yöntemi ile iletkenlik ölçümü.....	92

Şekil 3.16. UV-Vis spektrofotometresinin çalışma diyagramı	93
Şekil 3.17. Titreşimsel enerji düzeylerinde meydana gelen saçılmalar	98
Şekil 3.18. Bir kristalde X-ışını kırınımına ait temsili gösterim.....	102
Şekil 3.19. SEM cihazının genel dizaynı	104
Şekil 3.20. STM cihazının genel dizaynı	107
Şekil 4.1. 4,0 mL 1,0 mg/mL GO dispersiyonuna 0,1 mM ((a) NR, (b) Saf, (c) MB, (d) Thi, (e) NBA, (f) BCB, (g) PyY, (h) RhB, (i) Acr, (j) ThT) boyar madde çözeltisinden (0, 1, 5, 10, 20 mL) hacimlerde ilave edilerek hazırlanan kompozit karışımların ve ayrıca sadece boyar maddeler için alınmış UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	114
Şekil 4.2. 4,0 mL 1,0 mg/mL GO dispersiyonuna 0,1 mM ((a) NR, (b) Saf, (c) MB, (d) Thi, (e) NBA, (f) BCB, (g) PyY, (h) RhB, (i) Acr, (j) ThT) boyar madde çözeltisinden farklı hacimlerde ilave edilmesiyle GO bandı ve boyar madde için uzun dalga boyundaki ana bant için değişim gösteren Absorbans-hacim grafikleri.....	115
Şekil 4.3. Boyar maddelerin KBr ile hazırlanmış ince filmlerine ait FTIR speküler reflektans spektrumları	117
Şekil 4.4. Kompozit kağıtların FTIR speküler reflektans spektrumları.....	118
Şekil 4.5. Kompozit kağıtlar için alınan Raman spektrumları.....	119
Şekil 4.6. GO kağıta ait (a) yüzey (b) yan kesit SEM görüntüsü.....	121
Şekil 4.7. (a) rGO (b) rGO/NR (c) rGO/Saf (d) rGO/MB (e) rGO/Thi (f) rGO/NBA (g) rGO/BCB (h) rGO/PyY (i) rGO/RhB (j) rGO/Acr (k) rGO/ThT kompozit kağıtlara ait yüzey SEM görüntüleri	122
Şekil 4.8. (a) rGO (b) rGO/NR (c) rGO/Saf (d) rGO/MB (e) rGO/Thi (f) rGO/NBA (g) rGO/BCB (h) rGO/PyY (i) rGO/RhB (j) rGO/Acr (k) rGO/ThT kompozit kağıtlara ait yan kesit SEM görüntüleri	123
Şekil 4.9. (a) GO ve (b) rGO kağıtlara ait EDS spektrumları.....	124
Şekil 4.10. (a) GO/NR (b) GO/Saf (c) GO/MB (d) GO/Thi (e) GO/NBA (f) GO/BCB (g) GO/PyY (h) GO/RhB (i) GO/Acr (j) GO/ThT kompozit kağıtlara ait EDS spektrumları	125

Şekil 4.11. (a) rGO/NR (b) rGO/Saf (c) rGO/MB (d) rGO/Thi (e) rGO/NBA (f) rGO/BCB (g) rGO/PyY (h) rGO/RhB (i) rGO/Acr (j) rGO/ThT kompozit kağıtlara ait EDS spektrumları	126
Şekil 4.12. GO, rGO, GO/boyar madde, rGO/boyar madde kompozit kağıtlara ait XRD verileri	128
Şekil 4.13. 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M KNO_3 içeren çözeltide kompozit kağıtlar kullanılarak elde edilmiş voltamogramları.....	129
Şekil 4.14. 10 mM $K_3Fe(CN)_6$, 10 mM $K_4Fe(CN)_6$ ve 1,0 M KNO_3 içeren çözeltide kompozit kağıtlar kullanılarak elde edilen Nyquist eğrileri.....	131
Şekil 4.15. EIS çalışmalarında Nyquist eğrilerinin hesaplanmasında kullanılan eşdeğer elektriksel devre	132
Şekil 4.16. Kompozit kağıt elektrotların 1,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS’de (pH 5,0) alınmış voltamogramları	134
Şekil 4.17. Kompozit kağıt elektrotların 1,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS’de (pH 5,0) alınmış voltamogramlardan elde edilen pik potansiyel değerleri.....	135
Şekil 4.18. Kompozit kağıt elektrotların 1,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS’de (pH 5,0) alınmış voltamogramlarından elde edilen pik akım yoğunluğu değerleri..	135
Şekil 4.19. rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun 1,0 mM NO_2^- içeren farklı pH değerlerine sahip 0,1 M PBS’de alınmış voltamogramları.	136
Şekil 4.20. rGO/Acr kompozit kağıt elektrot kullanılarak belirlenen NO_2^- ’nin (a) anodik pik akım yoğunluğu (b) anodik pik potansiyeli üzerine analit çözeltisinin pH değerinin etkisi.	137
Şekil 4.21. rGO/Acr kompozit kağıt elektrot üzerinde 0,1 M PBS (pH: 5,0) çözeltisine ardışık NO_2^- ilaveleri ile elde edilen NO_2^- ’nin elektrokatalitik oksidasyonuna karşılık gelen akım yoğunluğu-zaman grafiği.....	138
Şekil 4.22. Şekil 4.21’deki akım yoğunluğu-zaman grafiğinden türetilen kalibrasyon eğrisi	139
Şekil 4.23. (a) 1,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS’de (pH; 5,0) rGO/Acr kompozit kağıt elektrot için ardışık olarak alınan voltametrik ölçümlere bağlı olarak oksidasyon pik akım yoğunluğundaki değişim grafiği	140

Şekil 4.24. rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun kullanılmadığı zamanlarda atmosfer şartlarına maruz bırakılarak zamana bağlı olarak NO_2^- 'nin elektrooksidasyonu için anodik pik akım yoğunluğundaki değişimleri.....	141
Şekil 4.25. Farklı zamanlarda hazırlanan 4 farklı rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonuna verdikleri akım cevapları	142
Şekil 4.26. rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun katlama sayısına bağlı olarak NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonuna verdikleri akım yoğunluğu cevapları	142
Şekil 4.27. rGO ve rGO/Acr kompozit kağıt elektrotların 0,1 M PBS'de (pH: 5,0) NO_2^- (1,0 mM) ilavesi sonrası verdikleri akım yoğunluğu cevabının zamanla değişimi.....	143

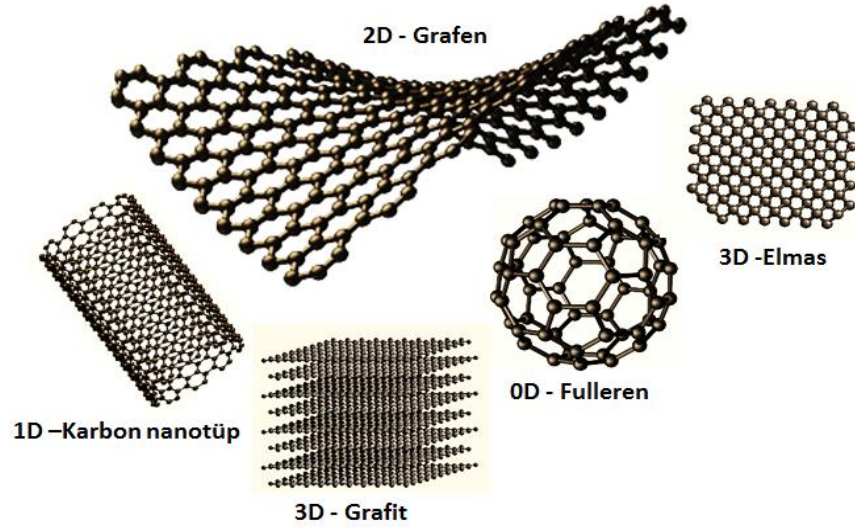
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması	3
Çizelge 1.2. Boyar maddelerin yapısındaki gruplar.....	21
Çizelge 3.1. Hazırlanan farklı kompozit karışımlardaki GO ve boyar madde miktarını gösteren tablo	80
Çizelge 4.1. Boyar maddelerin GO'ya adsorplanan maksimum miktarları.....	110
Çizelge 4.2. GO ve GO/boyar madde kağıtlara ait FWHM ve pik maksimumu değerlerini veren tablo	128
Çizelge 4.3. rGO ve rGO/boyar madde kağıtlara ait pik potansiyelleri arasındaki farkı gösteren tablo	130
Çizelge 4.4. rGO ve rGO/boyar madde kağıt elektrotların iletkenliklerini gösteren tablo	133
Çizelge 4.5. Gerçek numunede NO_2^- konsantrasyonunun amperometrik ve spektrofotometrik tayin sonuçları	145
Çizelge 4.6. rGO/Acr amperometrik nitrit sensörünün performansının literatür ile kıyaslanması.....	146

1. GİRİŞ

1.1. Karbon Esaslı Materyaller

Tüm canlı organizmaların temel yapı taşı olarak bilinen karbon, 6 elektronu ile periyodik tablonun 4A grubunda yer almaktadır. Karbon, atomlarının birbirlerine farklı şekillerde bağlanması sonucu özellikleri birbirinden çok farklı yapılar oluşturur. Bu nedenle karbon atomunun doğada, fulleren, karbon nanotüp, grafit, elmas ve grafen olmak üzere farklı allotropu bulunmaktadır. Karbon atomları kendi aralarında elektron sayılarına göre üç farklı şekilde bağlanma gösterirler ve kovalent bağla bağlanırlar. Bu üç farklı bağlanma sp , sp^2 , sp^3 şeklindedir. Karbonun, 0 boyutlu (0D) fulleren ve 1 boyutlu (1D) karbon nanotüpler gibi yapıları nanometre düzeyinde oldukları için bu yapılara nano yapılar denilmektedir. Grafit ve elmas 3 boyutlu (3D) iken grafen 2 boyutlu (2D)'dur.



Şekil 1.1. Karbon allotroplarının yapıları

Karbonun üç boyutlu allotropu olan elmas, yapıdaki karbon atomları sp^3 hibritleşmesi yaparak her karbon atomu kendisini çevreleyen dört karbon atomuyla düzgün dörtyüzlü geometri meydana getirecek şekilde dizilmiştir (Şekil 1.1). Karbon-karbon bağının olağanüstü dayanıklılığı ve ortaklaşa bağlarla bağlanmasından dolayı elmas bilinen en

sert maddedir. Bu özelliğinden dolayı ziynet eşyalarının yanı sıra pek çok endüstriyel aletlerde de kullanılmaktadır. Aynı zamanda düşük elektrik iletkenliğine sahip bir maddedir.

Karbonun üç boyutlu allotropu olan grafit, bal peteği kristal yapısında olup grafen tabakalarının üst üste gelerek, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde zayıf Van der Waals etkileşimi ile bağlanması sonucu elde edilir. Bu nedenle tabakalar birbiri üzerinden kolayca kayabilmektedir (Şekil 1.1). Yumuşak bir malzeme olan grafitin kağıt üzerinde iz bırakmasının nedeni de bu ince atom tabakalarının grafitten ayrılarak kağıdın üzerinde birikmesidir. Kimyasal yapısı sayesinde çok yüksek sıcaklıklara dayanabilen ve aynı zamanda çok iyi bir iletkenidir. Grafit, sıcaklığının yükseltilmesiyle, mekanik özelliklerinin geliştiği bilinen tek maddedir. Bu nedenle, elektrot yapımında kullanılır.

1984 yılında Smalley ve arkadaşları grafiti lazerle buharlaştırarak ilk kez karbon atomlarının top şeklinde kafesler oluşturduğunu (fulleren) bulmuşlardır. 1985 yılında H. W. Kroto, R. E. Smalley ve arkadaşları tarafından karbon topları izole edilerek fulleren keşfedilmiş ve 1996 yılında Kimya alanında Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir (Kroto *et al.* 1985). Fullerenler genellikle altı karbon atomunun düzlemsel olarak birbiri ile bağlanarak oluşturduğu içi boş, silindirik ve halkasal yapılardır (Şekil 1.1). En küçük boyutu C₆₀ olup, futbol topuna benzemektedir. Karbonun bağ yapımında kullanılmayan 2 elektronu ile 4 valans elektronu arasındaki enerji farkının büyük olması ve karbon atomlarının çok uzun zincirler oluşturmasından dolayı, karbonun sadece bağlanma geometrisi değiştiğinden farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Aynı zamanda basınca karşı dayanıklı ve yalıtkan özellik göstermesinden dolayı geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir.

Diğer bir karbon formu olan nanotüpler, ilk olarak 1991 yılında ortaya çıkmıştır (Iijima *et al.* 1991). Grafen düzlemi dediğimiz yapının bir silindir şeklinde sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla elde edilen karbon nanotüp Şekil 1.1’de gösterilmiştir. Karbon nanotüpler, hafif olması, yüksek elastik yapıya sahip

olması ve bilinen en dayanıklı fiber olması gibi özellikler taşımaktadır. Ayrıca kendilerine has elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Nanotüplerin çeşitlerine yani atomların diziliş şekillerine göre elektriksel özellikleri de değişmektedir. Nanotüpler yapısal, kimyasal, elektriksel özellikleri nedeniyle en çok çalışılan malzemeler arasında yer almaktadır.

Bilimde çığır açan bir karbon allotropu olan iki boyutlu grafenin temel yapısı kullanılarak farklı dizilimlerinden yeni malzemeler geliştirilebilmektedir. Grafen temelli malzemeler içerisinde en çok bilinenleri fulleren, karbon nanotüp ve grafitir. Bir grafen tabakası küresel halde yuvarlandığında bilim dünyasında yankı uyandıran sıfır boyutlu fulleren oluşur. Grafene silindir şekli verildiğinde ise bir boyutlu olan karbon nanotüpler ve grafen tabakalarının üst üste dizilmesiyle de üç boyutlu malzeme olan grafit oluşmaktadır. Karbon allotroplarının özellikleri Çizelge 1.1’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 1.1. Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması (Tiyek *et al.* 2016)

Özellik	Grafen	Karbon Nanotüp	Grafit	Fulleren
Yüzey alanı (m ² /g)	2.630	1.315	10	5
Termal iletkenlik (W/mK)	5.000	>3.000 (çok duvarlı knt)	3.000	0,4
Mobility (cm ² /Vs)	15.000 SiO Üzerinde 200.000 serbest halde	100.000	13.000	0,56
Young modülü (TPa)	1	0,64	1,06	0,01
Optik geçirgenlik (%)	97,7	-	-	-

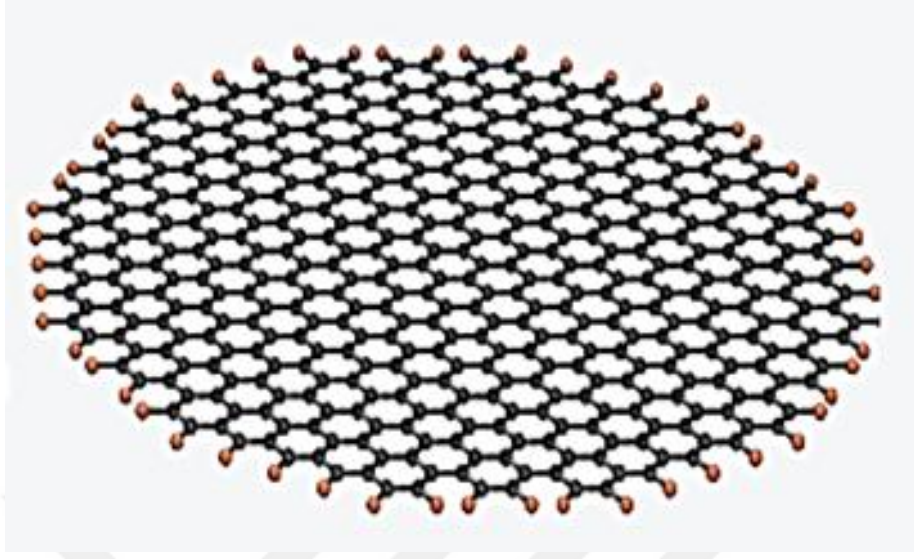
1.1.1. Grafenin yapısı ve özellikleri

Grafenin sentezlenebilmesi oldukça geç olsa da grafenin elektronik özelliklerinin

araştırılmaya başlanması 1946'lara kadar uzanmaktadır. İlk grafen çalışmalarından birini Wallace yapmıştır. Wallace grafen kelimesini kullanmayıp yerine "tek katmanlı yapı" dediği çalışmada grafenin enerji-bant yapısını incelemiştir. Bu çalışmayla üç boyutlu grafitin elektronik özelliklerini incelemiştir (Wallace *et al.* 1947). Grafen maddesi ilk olarak 2004 yılında, Manchester Üniversitesi'nden Andre Geim ve Konstantin Novoselov isimli iki bilim adamının çalışmaları sonucu bulunmuş olup 2010 yılında bahsi geçen iki bilim insanına Nobel Fizik Ödülünü kazandırmıştır.

Grafenin keşfinden bu yana farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek esnekliği, mekanik mukavemeti, termal iletkenliği, yüksek elektrik iletkenliği ve şeffaf oluşu gibi eşsiz özellikleri, grafeni ilgi çekici bir materyal kılmaktadır. Grafen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının düzgün, tek tabakalı olarak sp^2 hibritli bal peteği görünümünde bir araya gelmesiyle oluşan bir yapıya sahiptir (Şekil 1.2). Grafen tabakasında iki karbon atomu arası uzaklık 1,42 Å olup, bu özellik onu tek tabakada şeffaf olmasını, iletkenlik özelliğinin mükemmel seviyede olmasını ve sağlam malzeme olma özelliği kazandırmaktadır. Aynı zamanda, çelikten yaklaşık 100 kat daha güçlü, bakırdan daha iletken, hafif ve esnek olması gibi özelliklerinden dolayı farklı formlardaki malzemelerin yüzeylerine kolaylıkla kaplanabilmektedir.

Dijital teknolojinin süper malzemesi olan silikon, grafen ile karşılaştırıldığında elektronların silikon içindeki hızlarının grafen içindeki hızlarına göre 100 kez daha yavaş olduğu görülmektedir. Elektronlar bu tek atom kalınlığındaki karbon tabakasında sanki kütleleri yokmuş gibi hareket etmektedirler. Grafen ısıyı çok iyi ileten bir malzemedir.



Şekil 1.2. Grafenin kimyasal yapısı

1.1.2. Grafenin uygulama alanları

Grafenin uygulama alanları arasında; polimer destekleri, kompozit malzemeler, gaz sensörleri, biyolojik sensörler, alan etkili transistörler, hidrojen depolama aygıtları, şeffaf dokunmatik ekranlar, ışık panelleri ve lityum iyon bataryaları sayılabilir. Fonksiyonellik kazandırılmış grafen materyallerinin geliştirilmesi ile özellikle kompozit alanındaki kullanımı hızla artış göstermektedir (Tiyek *et al.* 2016).

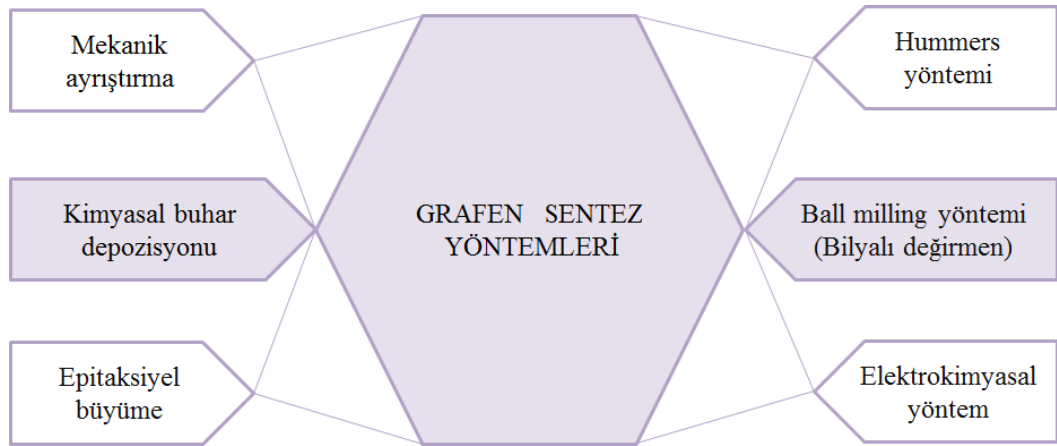
Esneklik ve iletkenlik özellikleri grafenin, lif, iplik ve kumaş gibi esnek ve giyilebilir tekstil alanında uygulanabilir olduğunu göstermektedir. İletken esnek yüzeylerin kullanım alanları incelendiğinde çok geniş bir yelpazede kullanılmakta olduğu görülmektedir. Bunlar daha çok bilgi aktarma, iletişim sağlama, ısıtma, belirli bir işlevi yerine getirme, insanların ve hassas elektronik cihazların elektromanyetik dalgalara ve elektrostatik boşalmalara karşı korunması gibi geliştirilmiş ürünlerde kullanımları planlanmaktadır.

Elektronlar grafen yapısı içinde yüksek hızlarda hareket ettiklerinden, grafen içeren transistörlerin süper hızlı bilgisayarlarda kullanılmaları tasarlanmaktadır. Elektrik

özelliklerine göre, en küçük atomu bile geçirmeyen iki boyutlu sık kafes yapısı grafene teorik olarak mükemmel sensör olma özelliği kazandırmaktadır. Grafen, mükemmel elektriksel özelliklerinden dolayı elektronik ve elektrikli cihazlarda metal iletkenlerin yerini alabileceği düşünülmektedir. Ayrıca vücuttaki iyonik sıvılarda yapısı bozulmadığı için biyolojik (küçük ve verimli biyosensör) uygulamalar için umut vaat etmektedir.

1.1.3. Grafenin sentez yöntemleri

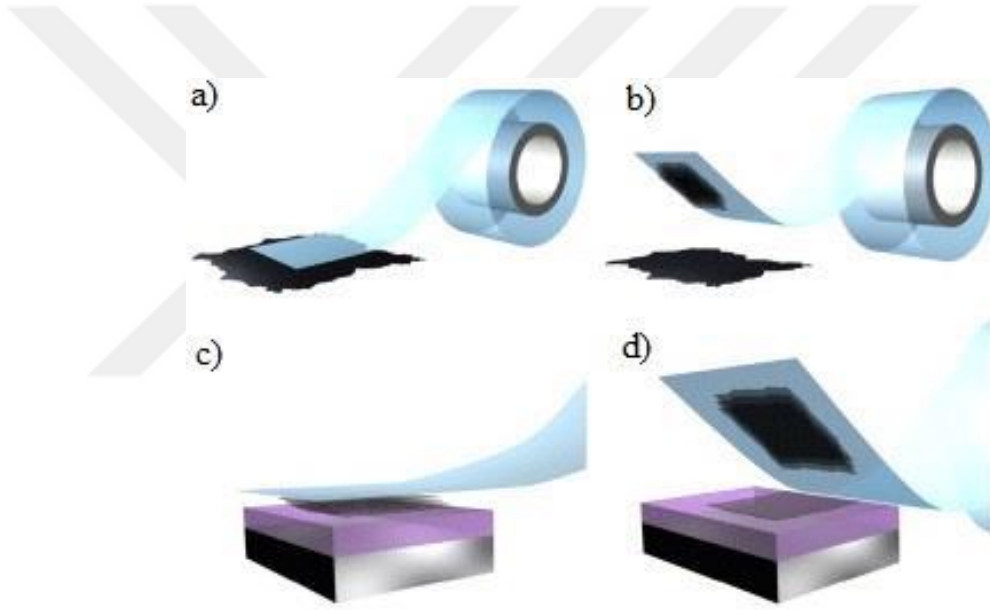
2004 yılında Manchester Üniversitesi araştırmacılarından Geim ve Novoselov, mekanik araştırma yöntemi ile yapıştırıcı bantı yüksek biçimde yönlendirilmiş pirolitik grafit (HOPG-highly oriented pyrolytic graphite) yüzeyine tekrar tekrar yapıştırıp çekerek tekli grafit katmanından oluşan grafeni izole etmeyi başarmışlar (Novoselov *et al.* 2004) ve izole edilen bu katmanları optik mikroskop yardımıyla gözlemlemişlerdir. Bu yöntemle akademik alanda grafen sentezi geliştirilmiş ve grafenin endüstriyel boyutta ve kalitede üretimi için çalışmalara devam edilmiştir. Grafen sentez yöntemleri Şekil 1.3'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Grafen sentez yöntemleri

1.1.3.a. Mekanik ayrıştırma

Grafen ilk olarak, Şekil 1.4'de gösterildiği gibi yapıştırıcı bantın HOPG üzerine yapıştırılarak, aniden çekilmesi ile yüzeyden grafen tabakalarının koparılması yöntemi ile elde edilmiştir. Bu yöntem ile elde edilen grafen malzemeler, daha sonraki uygulamalarda kullanılmak üzere, SiO₂/Si alttaş üzerine alınmıştır. Basit ve ucuz bir yöntem olan bu yöntem, literatürde "peeling" yöntemi de denilmektedir. Yüksek kalitede düzenlenmiş grafit tabakalarından ayrıştırılarak elde edilen tabakalar, grafenin bilimsel açıdan incelenebilmesi için oldukça uygundur.

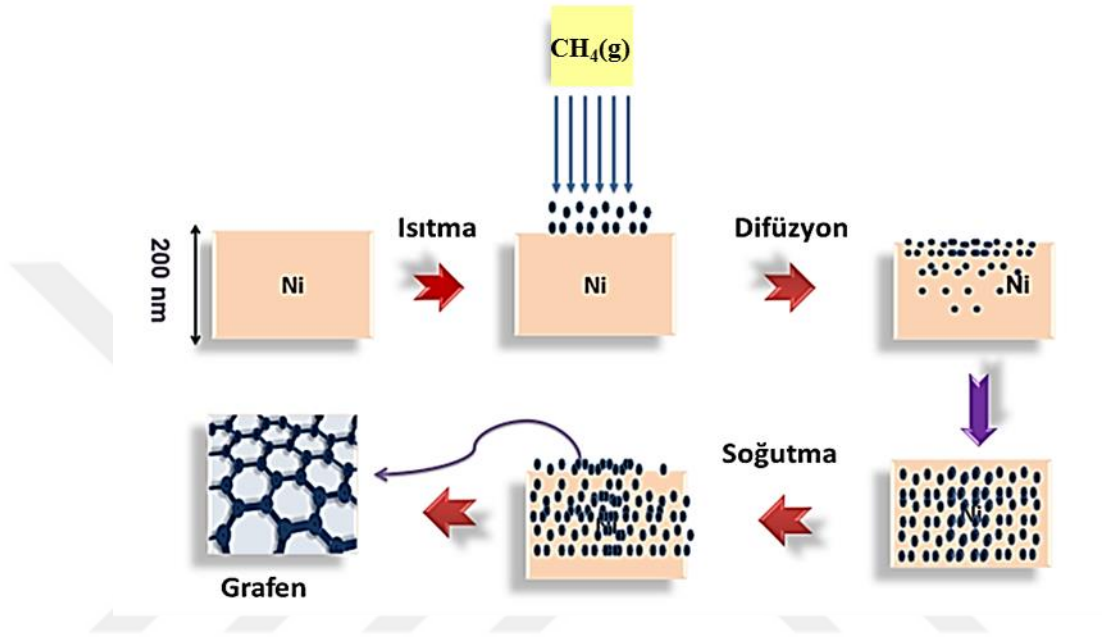


Şekil 1.4. Mekanik ayrıştırma yöntemi

1.1.3.b. Kimyasal buhar depozisyonu

Kimyasal buhar depozisyonu (CVD, Chemical vapour deposition), tek katmanlı grafen sentezi için ilk kez 2009 yılında Rouff ve grubu tarafından ortaya atılmıştır (Park *et al.* 2009; Li *et al.* 2009). Bu teknik; nikel, silisyum ve bakır gibi geçiş metalleri alttaş metal olarak kullanılarak tek katmanlı veya çok katmanlı grafen üretimi için ucuz, uygun ve umut vaat eden bir yöntem olarak kabul edilmiştir (Kumar *et al.* 2013). Alttaş olarak kullanılan metal belli bir sıcaklıkta tavlama fırınında tavlama işlemi ardından

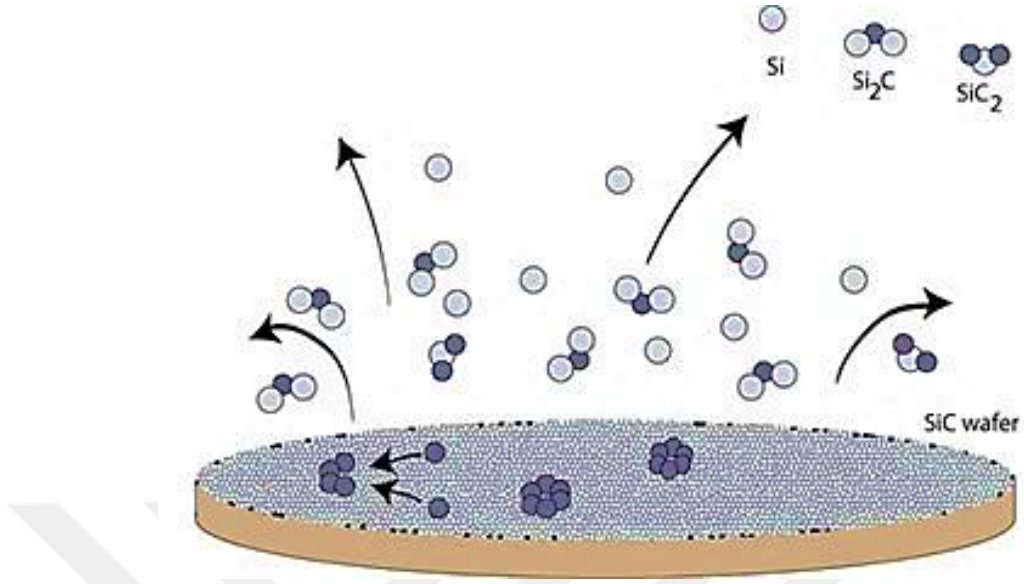
hidrojen ortamında metan gazı geçirilerek yüksek sıcaklıkta (900°C ile 1100°C) hidrojenin katalizlenmesiyle metan gazı ayrıştırılmış ve metalin yüzeyinde grafen oluşturulmuştur. Şekil 1.5’de CVD tekniği kullanılarak grafen sentezi gösterilmiştir.



Şekil 1.5. CVD yöntemi ile grafen sentezi

1.1.3.c. Epitaksiyel büyüme

Grafen sentez yöntemlerinden birisi de tek kristal SiC’ün grafitlenmesi ve metal altaşlar üzerinde büyütülmesidir (Li *et al.* 2009). Bu yöntemde altaş metal olarak Ru, Ni ve Cu gibi geçiş metalleri kullanılmaktadır. Grafen, SiC kristalinin doğrultusunda hem karbonca zengin (C-yüzü) hemde silisyumca zengin (Si-yüzü) her iki yüzeyde de epitaksiyel olarak büyütülmektedir. Bu yöntem, altaş metal yüzeyinde SiC’ün yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla silisyum atomları yüzeyde seçici olarak süblimleşir ve kalan karbon atomları kararlı yapıda yeniden düzenlenerek kendi aralarında grafen oluşturur (Şekil 1.6). İşlemler esnasında yüksek sıcaklıklar kullanıldığı için reaksiyon kontrolünün zorlaşması ve bu esnada oluşabilecek kusurların önlenememiş olması nedeniyle yüksek kalitede malzeme üretimini sağlayamadığından dezavantajlıdır (Peng *et al.* 2008).



Şekil 1.6. Grafenin epitaksiyel büyümesi

1.1.3.d. Elektrokimyasal yöntem

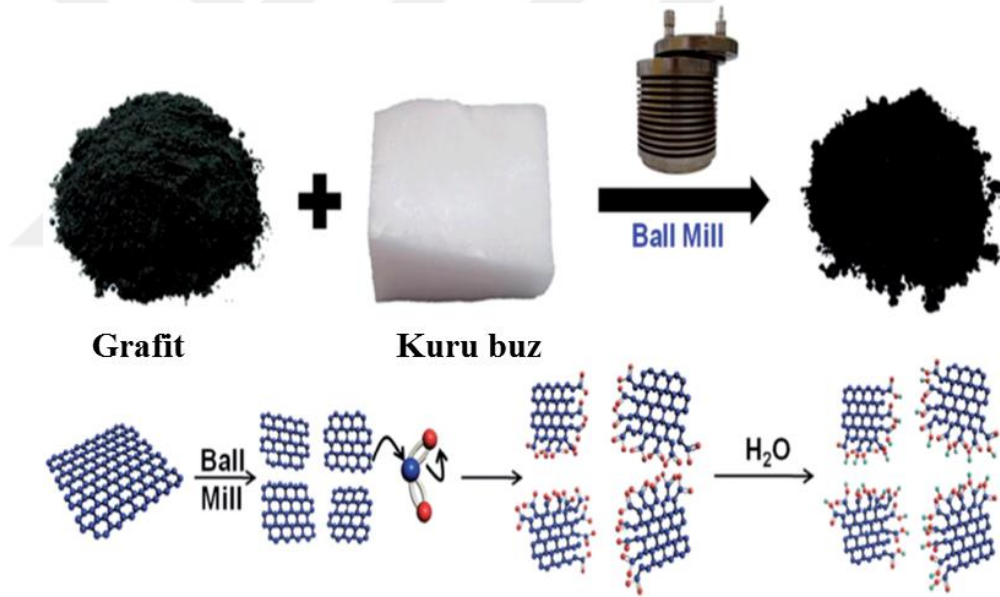


Şekil 1.7. Elektrokimyasal yöntem ile grafen sentezi

Sentez sırasında toksit çözücüler kullanılmadığından çevre dostu ve düşük maliyetli yöntemlerdir. Elektrokimyasal olarak grafen sentezinde temel olarak iki yöntem

uygulanır: İlk yöntem; iki elektrotlu hücrede grafitin anot olarak kullanılması, yükseltgenmesi ve ayrışması ile grafen oksit (GO) elde edilmesidir (Luo *et al.* 2008; Vlachova *et al.* 2015). İkinci yöntem ise, üç elektrotlu hücrede elektrokimyasal olarak katkılama ve ayrışma olmak üzere iki basamak üzerinden gerçekleşir. Katkılama işleminde; öncelikle oksidasyon potansiyeli altında çeşitli iyonların grafen tabakaları arasına girmesi sağlanır. Ayrıştırma işleminde ise, indirgenme potansiyeli altında grafit tabakaları arasına girmiş moleküllerin katmanları ayırması ile grafen sentezi gerçekleştirilir (Şekil 1.7) (Alanyaloğlu *et al.* 2012).

1.1.3.e. Ball milling yöntemi



Şekil 1.8. Ball milling yöntemi (Jeon *et al.* 2012)

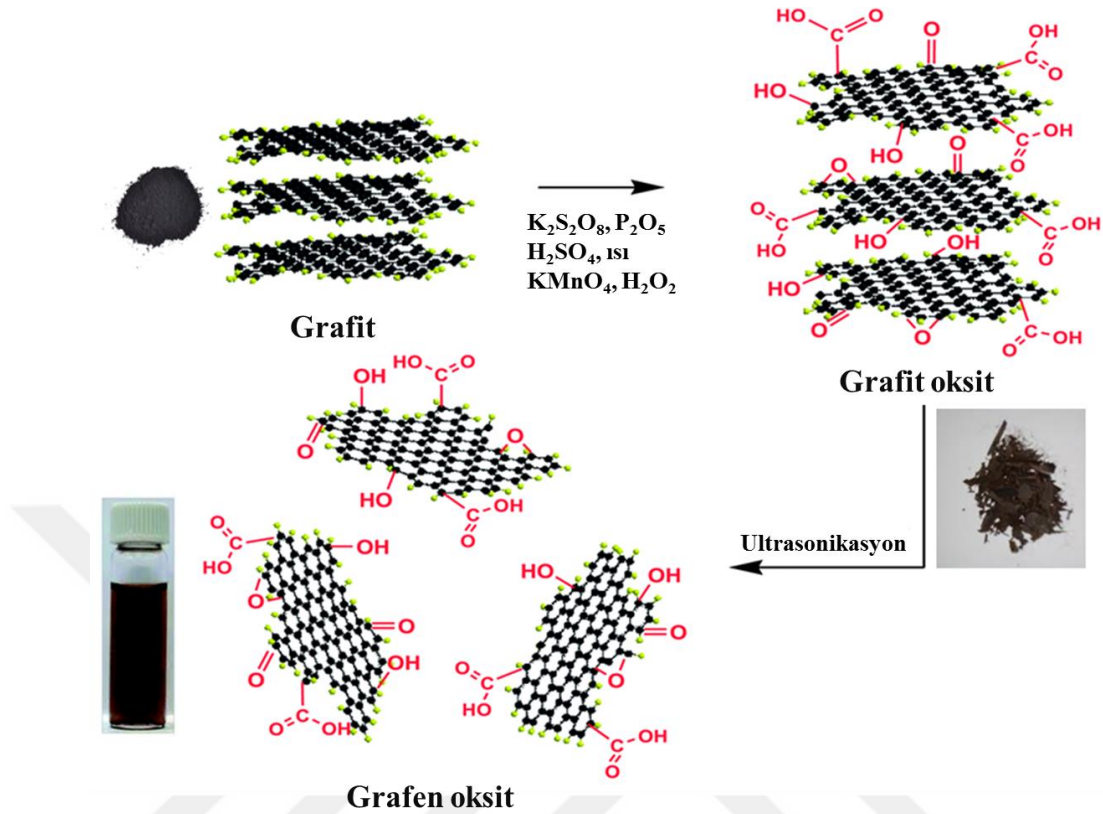
Bu yöntem için bilyalı değirmen cihazı kullanılır. Bu cihaz kendi eksenini etrafında dönen içi boş silindirik bir cihazdır. Bilyalı değirmen, öğütülecek malzeme ile doldurulur öğütme kısmı içerisinde yatay bir eksenle döner. Bilyalı değirmen cihazları seramik, paslanmaz çelik ve taş gibi malzemeden yapılabilmektedir. Yaş ve kuru olarak çalıştırılabilir. Grafen sentezinde, bilyalı değirmen cihazına toz grafit doldurulur ve öğütme işlemi gerçekleştirilir. Öğütme işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen grafit-grafen karışımı uygun bir çözücü içerisinde alınarak grafitin çöktürülmesiyle grafen elde

edilmiş olur (Şekil 1.8) (Xu *et al.* 2014; Jeon *et al.* 2015).

1.1.3.f. Hummers yöntemi

Grafitte karbon atomları, üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Ayrıca karbon atomlarının meydana getirdikleri düzlem içerisinde bağlar kuvvetlidir ancak düzlemler arasında bağlar zayıftır. Geniş yüzey alanlarına sahip grafit tozlarının KMnO_4 gibi kuvvetli oksidasyon ajanları ve yüksek konsantrasyonlu H_2SO_4 ile ekzotermik reaksiyona girmesi, beklenmedik yüksek ısıların ortaya çıkması, zararlı gazların oluşması gibi tehlikeli işlemler içeren Hummers yöntemi; modifiye işlemler sayesinde güvenilir bir GO sentezi yöntemine dönüştürülmüştür (Song *et al.* 2014). Yapılan modifiye işlemler arasında grafitin boyutlarının küçültülmesi, kullanılan kimyasalların miktarlarının değiştirilmesi, reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi ve farklı kimyasalların kullanılması sayılabilir.

Grafitten, GO'nun elde edilmesi için kimyasal yöntemlerden yaygın olarak kullanılan modifiye Hummers yöntemi; sentez işleminin ilk aşamasında buz banyosu içerisinde toz grafitte $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_4 ve P_2O_5 ilave edilir ve belli bir sıcaklıkta bekletildikten sonra elde edilen ürün filtreleme ve yıkama işlemlerinden sonra kurutulur. Böylece ön oksidasyona uğramış grafit elde edilmiştir. Buz banyosu içerisinde ön oksidasyona uğramış grafitte KMnO_4 , H_2SO_4 yavaşça ilave edilerek oksidasyon işleminin tamamlanması sağlanmıştır. Sentez işleminin ikinci aşamasında karışıma yavaşça deiyonize su ve ardından H_2O_2 , karışım sıcaklığı 40°C 'yi geçmeyecek şekilde eklenip 2 saat karıştırılır. Bu aşamada karışımın renginin siyahtan kahverengiye dönüştüğü görülür. Çözeltide bulunan metal iyonları ve safsızlıkların uzaklaştırılması için HCl ile yıkama işleminin ardından metal safsızlıkların uzaklaştırılması için 3 hafta diyaliz işlemi gerçekleştirilir. Filtreleme işleminden sonra ürün kurutulur ve toz halinde grafit oksit elde edilir. Grafit tabakaları oksitlendiğinde, oksit türevleri sayesinde tabakalar arası açılmakta ve açılan bu tabakalar sonikasyon işlemiyle birbirinden ayrılmaktadır. Bu sayede GO tabakaları Şekil 1.9'da gösterildiği gibi elde edilmektedir.



Şekil 1.9. Hummers yöntemi ile GO sentezi

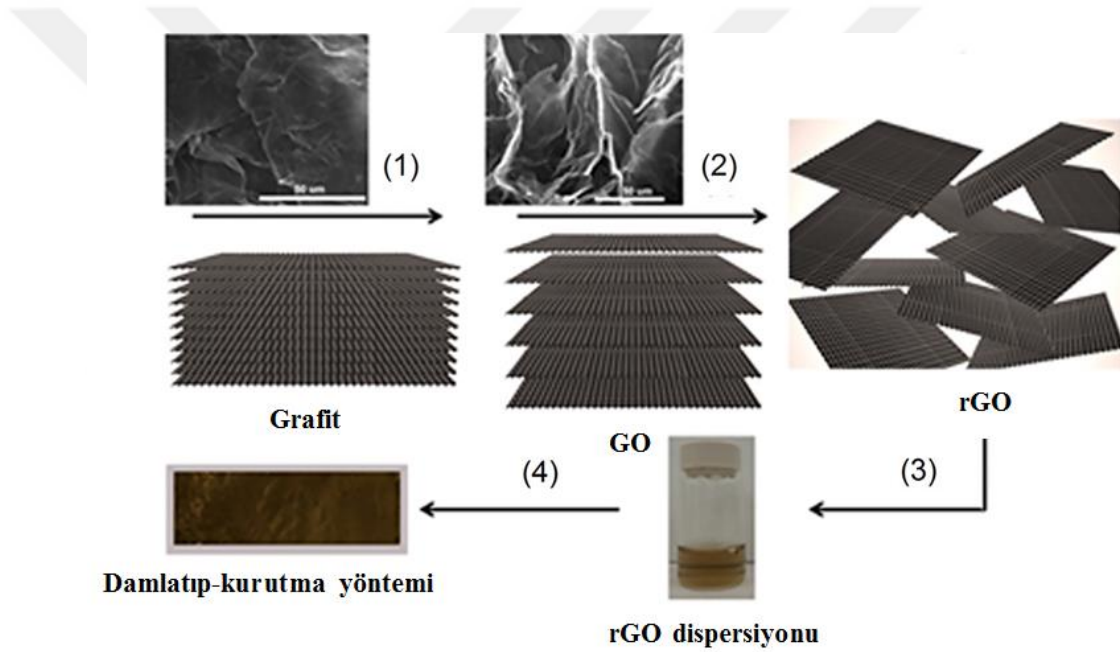
1.1.4. GO ve özellikleri

Grafenin aksine yapısında çeşitli oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen bulunduran GO, 19. yy başlarından bu yana Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleri ile sentezlenmektedir (Staundenmaier *et al.* 1898; Hummers *et al.* 1958; Brodie *et al.* 1960). Bu yöntemler, kuvvetli asit ve oksidantlar ile grafitin oksidasyonu işlemine dayanmaktadır. Oksidasyonun derecesi kullanılan yöntem, reaksiyon koşullarına ve grafitin özelliklerine göre değişmektedir. Ancak, GO üretim yöntemlerinde toksit kimyasallar kullanılmakta ve proses esnasında zehirli gaz ortaya çıkmaktadır. Hummers metodunda ise grafit, $KMnO_4$ gibi kuvvetli oksidasyon ajanları ve yüksek konsantrasyonlu H_2SO_4 ile reaksiyona sokulmaktadır. Hummers metodu ile oksidasyondan sonra epoksi ve hidroksil fonksiyonel grupları grafit yapısı içerisine yerleşmektedir. Su ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar, karıştırma işlemi ile tabakalar arasına girerek kuvvetli etkileşim oluşturulur ve tabakaların birbirinden uzaklaştırılması

sağlanır. Böylece hidrofobik olan grafit, hidrofilik ve dağılma özelliği gösteren GO'ya dönüşmüş olur (Hummers *et al.* 1958).

GO'nun çözücülerde kolaylıkla dispers olması, dielektrik özelliği, şeffaflığı, elektronik özelliklerinin ayarlanabilir olması ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanım alanları gün geçtikçe genişlemektedir (Park *et al.* 2009).

1.1.5. rGO ve özellikleri



Şekil 1.10. Kimyasal olarak hazırlanan rGO dispersiyonu ve rGO filmin şematik gösterimi (Viana *et al.* 2015)

GO'nun iletkenliğinin düşük olmasından dolayı çeşitli indirgeyici ajanlar ile indirgenmesi sonucu rGO elde edilir (Şekil 1.10). GO'nun indirgenmesi ile C/O oranı artar (Glover *et al.* 2011) ve bu artış GO'nun band-gap aralığının küçülmesine ve iletkenliğinin artırmasına neden olmaktadır. İndirgenme sonucunda grafen tabakalarının yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar indirgenirken sadece grafen tabaka kenarlarında karboksil ve hidroksil gruplarının kaldığı rapor edilmiştir (Tung *et al.* 2009). Bu gruplar yapının düzlemde sabit kalmasını (kolay kıvrılan ve dönen) ve grafen tabakaları

arasındaki mesafeyi açarak birbirinden ayrılmasını sağlamaktadırlar. GO yapısında bulunan farklı fonksiyonel gruplar, elektrokimyasal, termal tavlama ve kimyasal indirgenme gibi yöntemlerle indirgenebilmektedir (Pei *et al.* 2010). GO'nun kimyasal indirgeme işleminde hidrazin, dimetil hidrazin, hidrokinon, hidrojen iyodür, sodyum borhidrür, askorbik asit, amino asit, sodyum hidroksit, vitamin C, sodyum bisülfid gibi indirgeyiciler kullanılmaktadır (Wang *et al.* 2009; Viana *et al.* 2015; Tiyeek *et al.* 2016).

1.1.6. Müstakil GO ve rGO kağıtların hazırlanması ve özellikleri

GO kağıt elektrotlar üzerine ilk detaylı çalışma 1960'lardan sonra Alman bilim adamı H. P. Boehm tarafından gerçekleştirilmiştir. Boehm yaptığı çalışmalarda, kağıt membranların N₂ ve O₂ gibi gazları geçiremediğini fakat su buharını kolayca geçirebildiğini ve "daha düşük molekül ağırlıklı maddeler" ile geçirgen olmadığı rapor edilmiştir (Boehm *et al.* 1960). Ayrıca su moleküllerinin membran boyunca nüfuz etmesi sonucu tek katmanlı grafit oksit tabakaları arasında şişme meydana getireceği rapor edilmiştir. Kurutulmuş grafit oksit tabakaları arasındaki mesafenin 6,35 Å olduğu, su içindeki membranda bulunan grafit oksit tabakaları arasındaki mesafenin ise 11,6 Å'a yükseldiği belirtilmiştir. Günümüzde basit ve düşük maliyetli grafen kağıtları hazırlamak için birçok yöntem kullanılmaktadır.

Grafen kağıtlar hazırlamak için en yaygın olarak kullanılan yöntem vakum filtrasyon yöntemidir (Şekil 1.11.a). Bu yöntem ile membran üzerinden süspansiyon filtre edilirken çözücü akışı vakum pompası yardımıyla gerçekleşir. Grafen tabakaları membran üzerinde birikerek serbest durabilen ve esnek kağıt materyaller elde edilir (Janas *et al.* 2014; Bose *et al.* 2014, Kim *et al.* 2015; Khan *et al.* 2016; Tang *et al.* 2016). Vakum filtrasyon yönteminin avantajları arasında, hızlı, uygulanması kolay, ekonomik olması, tabaka tabaka organizasyonunu sağlaması ve kağıt elektrotların esnekliğini artırması sayılabilir. Ayrıca diğer kağıt hazırlama yöntemleriyle kıyaslandığında daha yüksek saflıkta materyal elde edilebilmektedir.

Baskılama tekniğinde (printing), Şekil 1.11.b'de gösterilen standart ticari A4 kağıt

parçası üzerine GO çözeltisi yayılarak GO kağıt üretilmektedir (Xiao *et al.* 2015). Bu yöntemde, kağıt kalınlığı GO dispersiyonunun farklı hacim ve konsantrasyonuyla ayarlanabilmektedir. A4 kağıt üzerinde elde edilmiş GO kağıt HCl çözeltisi kullanılarak yüzeyden kolayca alınabilmektedir.

Presleme (Pressing), Şekil 1.11.c’de gösterilen bakır folyo Hummers yöntemiyle elde edilmiş GO çözeltisine daldırılarak kağıt üretimi sağlanmaktadır (Xiang *et al.* 2011; Huang *et al.* 2015). Bu yöntemde GO çözeltisinin kurutulma işlemi uygun ısıtma koşullarında (50°C) suyun buharlaştırılması ile gerçekleştirilir. Cu folyo üzerinde biriken GO film sıcak presleme uygulanarak elde edilir. GO kalınlığı, GO süspansiyonunun hacmi ve konsantrasyonu ayarlanarak kontrol edilebilir.

Döndürerek kaplama (spin coating), düz bir yüzeye GO süspansiyonu depozit edilerek gerçekleştirilir (Janas *et al.* 2014; Park *et al.* 2014). Ayrıca bu kaplama tekniğinde substrat olarak kullanılan döndürmeli cihaz, yüksek bir hızda ve merkezkaç kuvveti ile yüzey üzerine yayılan malzemelerin döndürülerek kaplanmasını sağlamaktadır (Şekil 1.11.d). Bu yöntemde çabuk buharlaşan çözücüler kullanılır.

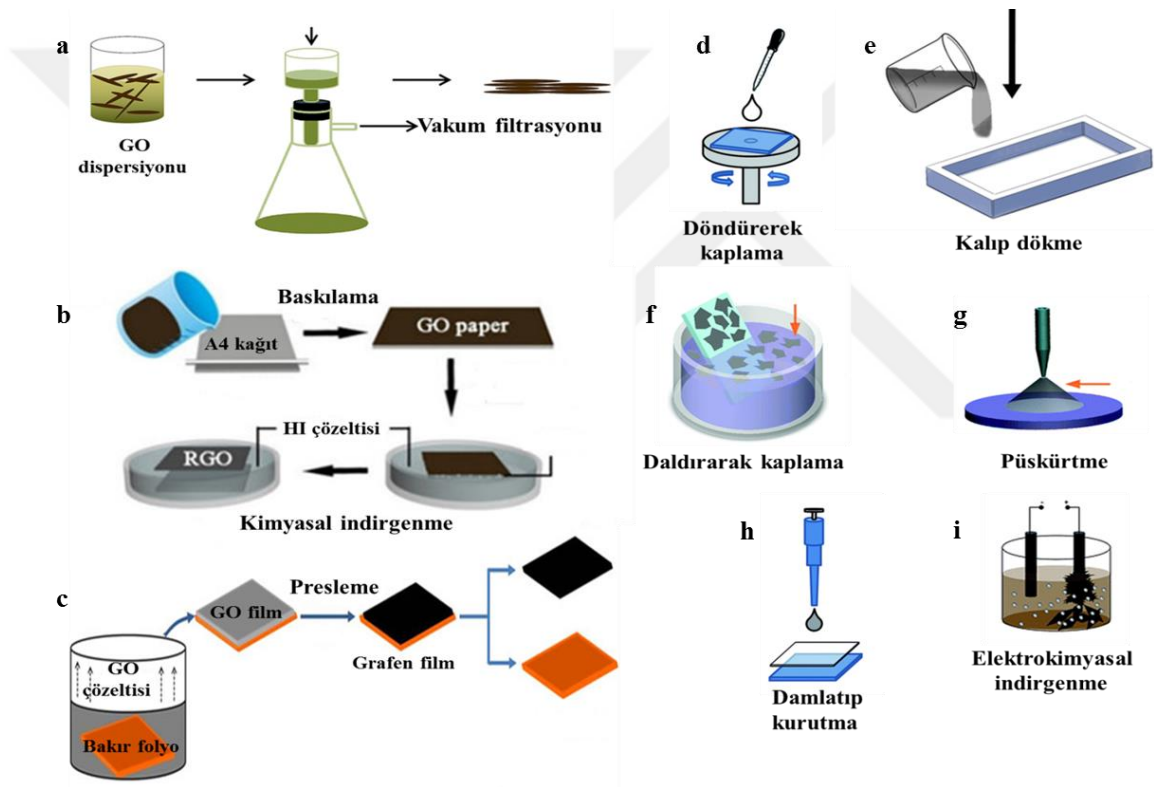
Kalıp-dökme (mold-casting), Şekil 1.11.e’de gösterilen grafen çözeltisinin bir kalıp içerisine dökülmesi ve çözücünün uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilir (Zan *et al.* 2013; Kim *et al.* 2015).

Daldırarak kaplama (Dip-coating), Şekil 1.11.f’de substrat kaplama çözeltisi içerisine daldırılıp daha sonra geri çıkarılmasıyla elde edilmektedir (Janas *et al.* 2014; Ferrari *et al.* 2015). Film kalınlığı, çözelti içinde partiküllerin yoğunluğuna ve substratın geri çekilme hızına bağlı olarak kontrol edilmektedir.

Püskürtme ile kaplama yönteminde (Spray-coating), grafen dispersiyonu bir püskürtme tabancası ile substrat yüzeyine püskürtülerek kaplama yapılmaktadır (Şekil 1.11.g) (Nurak *et al.* 2013; Janas *et al.* 2014; Ferrari *et al.* 2015).

Damlatıp kurutma (Şekil 1.11.h) (Park *et al.* 2014; Viana *et al.* 2015), elektroforetik biriktirme, doğrudan döndürme (direct -spinning) (Janas *et al.* 2014) gibi daha birçok yöntem kullanılarak grafen kağıtlar elde edilmektedir.

Bu sayılan yöntemler arasında en genel kullanılanı vakum filtrasyon yöntemidir. Bu yöntemin en büyük avantajı ise daha saf materyallerin kolay ve hızlı bir şekilde hazırlanabilmesidir.

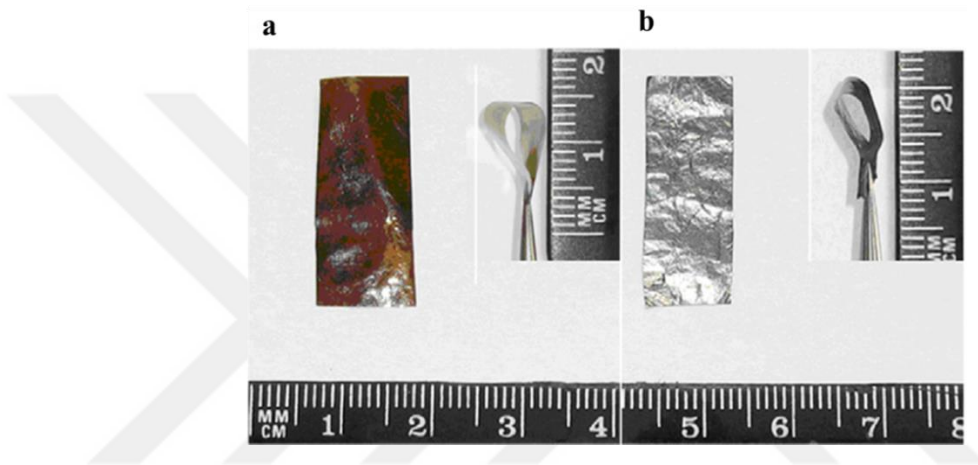


Şekil 1.11. Kağıt elde etme ve indirgenme yöntemleri

GO kağıtların iletkenliği çok düşüktür ve mekanik özelliklerini değiştirmeden iletken ya da yarıiletken hale getirmek mümkündür. GO kağıtları iletken hale getirmek için ya indirgenme yöntemlerinden biri kullanılır ya da GO kağıtları hazırlama aşamasında GO çözeltisi içerisinde iletkenliği artırıcı materyaller katkılanmaktadır.

GO kağıtları kimyasal olarak indirgemek için, GO kağıt direk HI (Zan *et al.* 2013) veya

$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Zhang *et al.* 2012; Tang *et al.* 2012) çözeltisi içerisinde bekletilerek indirgenme işlemi gerçekleştirilir ve böylece rGO kağıt hazırlanmış olur. GO kağıtların termal olarak indirgemesi, H_2 -Ar atmosferi altında yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir (Xiang *et al.* 2011). GO kağıtların elektrokimyasal olarak indirgenmesi ise iki ve üç elektrotlu hücrede indirgenme potansiyeli uygulanarak gerçekleştirilir (Şekil 1.11.i) (Wang *et al.* 2015).



Şekil 1.12. a) GO filminin ve b) 100°C’de 1 saat HI ile indirgenme sonrası rGO filminin dijital kamera fotoğrafları (Pei *et al.* 2010)

Çeşitli yöntemler kullanılarak elde edilen rGO kağıtların avantajları, ince, esnek (Gusynin *et al.* 2007), katlanabilir, şekil verilebilir, katkılanabilir, kesilebilir ve iletken olmalarıdır (Xu *et al.* 2008; Xiang *et al.* 2011). Grafen kağıtların en önemli özelliği ise kendi kendine hiçbir desteğe ihtiyaç duymadan sabit durabilen materyaller olmalarıdır. Grafen kağıtlar bu üstün özelliklerinden dolayı moleküller gaz sensörler (Some *et al.* 2013), enerji depolama (Zhao *et al.* 2011), biyouyumlu materyaller (Chen *et al.* 2008), süperkapasitörler (Huang *et al.* 2012), elektrokatalik uygulamalar, lityum iyon piller (Wang *et al.* 2009), güneş pilleri (Li *et al.* 2011) gibi birçok alanda yapılan çalışmalarda yerini almıştır.

1.2. GO ve Boyar Madde Etkileşimi

Nanoteknolojinin özü, moleküler boyutta çalışarak, moleküler yapısı yenilenmiş büyük

yapılar elde etmektir. Malzemelerin nanometrik boyuttaki özellikleri, aynı malzemenin makro boyuttaki özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Nanokompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir. Kompozitler genel olarak matris ismi verilen bir ana malzeme ve takviye elemanı ismi verilen bir malzemedan oluşturulur. Bu iki malzeme grubundan, takviye malzemesi kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğini, matris malzeme ise plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyici rol oynamakta ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir. Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemeti birçok metalik malzemeye göre çok daha yüksektir. Ayrıca kalıplama özelliklerinden dolayı kompozitlere istenen yönde ve bölgede gerekli mukavemet verilebilir. Böylece malzemedan tasarruf yapılarak, daha hafif ve ucuz ürünler elde edilir.

Grafen, sahip olduğu üstün nitelikler nedeniyle saydam iletken elektrotlar, biyosensörler ve elektrokimyasal sensörler, enerji depolama sistemleri olan süperkapasitörler, lityum iyon pilleri ve yakıt hücreleri gibi pek çok potansiyel uygulama alanına sahiptir. Grafenin nanokompozitlerin sentezinde dolgu malzemesi olarak kullanımının keşfi, pek çok uygulama için hafif ve maliyeti düşük yüksek performanslı kompozit malzemelerin üretilmesi için yeni bir boyut açmıştır. Karbon nanotüplere göre hem metalik safsızlık içermeyen, hem de daha düşük maliyette olan grafen, kil ve diğer karbon temelli destek malzemelerine göre de daha üstün özelliklere sahiptir. Bu nedenle grafen temelli kompozitlerin üretimi gerek akademik, gerekse endüstriyel anlamda giderek daha cazip hale gelmektedir.

Grafenin yüksek esnekliği, mekanik mukavemeti, termal iletkenliği, yüksek elektrik iletkenliği ve şeffaf oluşu gibi eşsiz özelliklerinden dolayı aromatik bileşikler gibi organik bileşiklerle etkileşime girmektedir. GO yüzeyinde bulunan negatif yüklü fonksiyonel gruplar ile boyar maddede bulunan pozitif yükler arasında elektrostatik etkileşim görülmektedir (Ramesha *et al.* 2011). Ayrıca aromatik kısımlar içeren organik bileşikler arasında non-kovalent etkileşim görülmektedir. π -konjüge sistemlerde p-

orbitallerin moleküller arasında örtüşmesi π - π etkileşimlerine neden olmaktadır (Zang *et al.* 2012).

Grafen esaslı kağıt elektrotların elektrokimyasal performansını artırmak için farklı materyaller ile katkılama işlemi yapılmaktadır (Liang *et al.* 2012). Son zamanlarda yapılan çalışmalarda grafen esaslı kompozit materyallerin sentezi giderek artmıştır. Özellikle boyar madde katkılı materyaller, bilim insanları tarafından çok araştırılan konular arasında yerini almıştır.

1.3. Boyar Maddeler

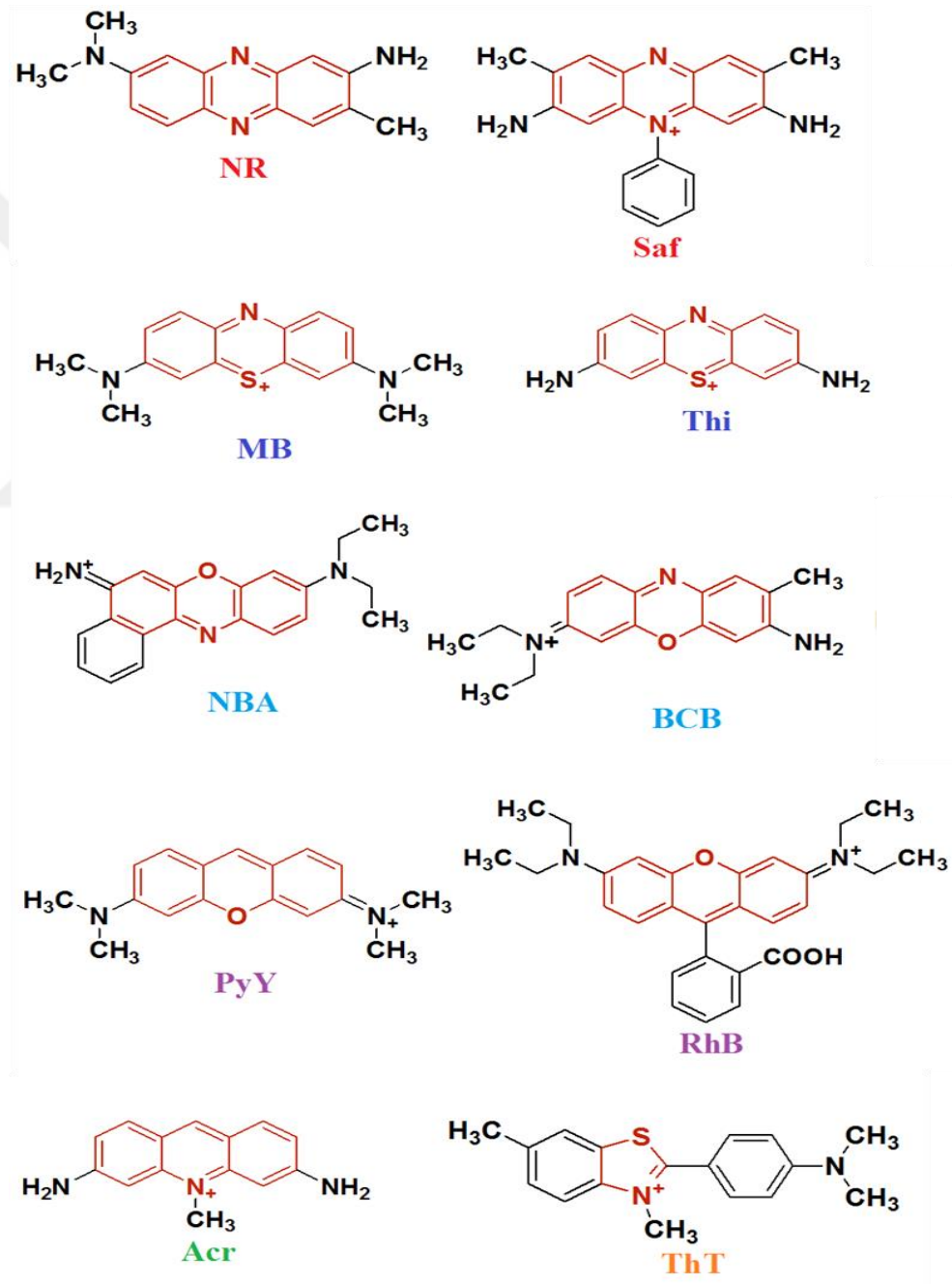
Kompozit malzemelerde hedef, farklı malzemelerin farklı ve değişken özelliklerinin en uygun şekilde kullanılması, hatta oluşan kompozit malzemenin daha üstün özelliklere kavuşturulmasıdır. Bu nedenle GO nanolevhalar kendine özgü konjüge ve 2D yapısı ile çeşitli organik boyar maddeler için adsorban olarak seçilmiş ve π - π istifleme etkileşimleri yoluyla çeşitli boya molekülleri için üstün adsorpsiyon kapasitesi sergilemişlerdir (Guo *et al.* 2015). Oksijenli fonksiyonel gruplar bakımından zengin olan GO nanolevhalarında bulunan negatif yükler katyonik boyar maddelerle güçlü elektrostatik etkileşime olanak sağlamaktadır (Sharma *et al.* 2013).

1.3.1. Boyar maddelerin genel özellikleri

Değişik materyalleri renklendirmek için kullanılan maddeler, renklendirici olarak isimlendirilmektedir. Renklendirici maddeler başlıca boyar madde ve pigment olarak ikiye ayrılır. Bunların çoğu organik bileşiklerdir ve yapılarında aromatik gruplar bulundurulur. İnorganik boyaların kullanımı ise kısıtlıdır. Organik boyalar, kromojen ve oksokrom gruplarından oluşmaktadırlar (Çizelge 1.2). Renkli bileşikler, kromofor denilen grupları içeren aromatik halkalar veya bir konjüge çift bağlı alifatik zincirlerden oluşur ve kromojen adı verilir. Oksokrom grupları ise, boyanın rengine katkıda bulunan ve elyafa bağlanmayı sağlayan gruplardır. Kromofor grup içeren aromatik halkalı sistemler “kromojen grup” olarak adlandırılır. Kromojen gruplara oksokrom ya da

antioksokrom grupların bağlanmasıyla boyar maddeler oluşur.

Belirli grupların moleküle bağlanması ile aromatik halkaların, mor ötesi bölgesinde olan absorpsiyonu, görünür bölgeye (400-700 nm'lik dalga boyu) kayar ve şekildeki etki kırmızıya kayma olarak adlandırılır.



Şekil 1.13. Boyar maddelerin molekül yapıları

Çizelge 1.2. Boyar maddelerin yapısındaki gruplar

Başlıca kromofor (renk oluşturuıcı) gruplar	
Nitrozo grubu	-NO veya =NOH
Nitro grubu	-NO ₂
Azo grubu	-N=N
Etilen grubu	-C=C-
Karbonil grubu	-C=O
Başlıca oksokrom gruplar	
Hidroksil grubu	-OH
Amin grupları	-NH ₂ veya -NHR
Başlıca antiokskrom gruplar	
Karbonmonoksit	-CO
Azotmonoksit	-NO

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, moleküllerin temel yapısı esas alınabileceği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler; fenazin (NR, Saf), fenotiyazin (MB, Thi), fenoksazin (NBA, BCB), ksanten (PyY, RhB), akridin (Acr) ve tiyazol grubu içeren (ThT) türü boyarmaddeler olarak gruplara ayrılmıştır (Şekil 1.13).

1.3.2. Fenazin türü boyar maddeler

Azin türü boyar maddeler, fenazinler, fenoksazinler ve fenotiyazinler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Fenazin, C₆H₄N₂C₆H₄ kimyasal formülüne sahip bir dibenzo halkalı bir pirazindir. Benzen halkasına farklı fonksiyonel gruplar bağlanarak birçok fenazin türü boyar maddeler elde edilmiştir. Bunlar arasında; eurhodin, indulin, safranin (Saf) ve nötral kırmızı (NR) gibi boyar maddeler bulunmaktadır (Şekil 1.13) (Surrey 1955). Azot gruplardan biri oksijen ile yer değiştirdiğinde fenoksazin, kükürt ile yer değiştirdiğinde ise fenotiyazin boyar maddeler olarak adlandırılmaktadır.

Fenazinler yapılarından dolayı elektroaktif bileşiklerdir. Elektrokatalik etkiye sahip

olduklarından bazı karboksilik asitlerin ve NADH'ın yükseltgenmesinde kullanılmıştır. Temel ve uygulamalı elektrokimya alanlarında gerçekleştirilen çalışmalarıyla fenazinler polimer oluşturma özelliklerine sahiptirler. Fenazinlerin elektroaktif polimer oluşumu ve sensör amaçlı kullanımı üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Karyakin *et al.* 1999). Son yıllarda sensör ve biyosensörlerin geliştirilmesinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

1.3.3. Fenotiyazin türü boyar maddeler

Fenotiyazin türü bileşikler heterohalkalı bileşiklerden tiyazin sınıfının bir üyesi olup yapısında bir kükürt ve azot içeren trisiklik aromatik halkalı bir bileşiktir (Karpinska *et al.* 1996). Fenotiyazin bileşiğinin molekül formülü $S(C_6H_4)_2NH$ şeklinde olup benzen, eter ve asetik asit içerisinde çözünür. Fenotiyazin türü boyar maddelerin redoks indikatörü olarak kullanılmalarının nedeni birçok bileşiğin yükseltgenmesine iyi bir elektrokatalitik etki gösterme özelliğine sahip olmalarındandır. Redoks indikatörü olarak kullanılan fenotiyazin türü boyar maddeler; metilen mavisi (MB), tiyonin (Thi), metilen yeşili, toluidin mavisi, azure a ve azure b gibi boyar maddelerdir.

Molekül formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ olan MB'nin kimyasal yapısı Şekil 1.13'de verilmiştir. Dimetilanilinden elde edilen bu boyar madde 663 nm dalga boyunda maksimum absorbanans gösterir. Thi ise yapısında simetrik $-NH_2$ grupları sayesinde oldukça yüksek elektroaktiviteye sahip bir boyar maddedir.

Fenotiyazin türü boyar maddeler redoks indikatörü ve voltaik hücrelerde bir fotosensitizer olarak kullanılabilir. Fenotiyazin boyar maddeler katılar üzerine güçlü bir şekilde adsorbe olabilmektedir. Bu tür boyar maddelerle modifiye elektrot hazırlanarak biyolojik öneme sahip moleküllerin (NADH, askorbik asit, dopamin, ürik asit vb.) voltametrik ve amperometrik tayinleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca son yıllarda bu tür boyar maddeler ile modifiye elektrotların sensör uygulamalarında kullanımı üzerine birçok çalışma bulunmaktadır.

1.3.4. Fenoksazin türü boyar maddeler

Fenoksazinler yapılarında azot ve oksijen içeren trisiklik heterohalkalı bileşiklerdir. Fenoksazinler, 1887 yılında Bernthsen tarafından ilk kez sentezlenmesinden önce, ticari olarak fenoksazin türü iki boyar madde olan Meldola mavisi ve Gallosiyanin kullanılmaktaydı (Advances in Heterocyclic Chemistry 2010). Fenoksazinlerin sahip olduğu heterosiklik oksijen atomu bu halka sisteminin aromatikliğine belirli bir sınır getirmektedir. Atomik modeller fenoksazin çekirdeğinin kısa eksen tarafına katlandığını göstermektedir. Dipol momentinin 1,93 D olmasının sebebi ise düzlemsel olmayışından kaynaklanmaktadır.

Fenoksazinler, ilaçlarda, polimerizasyonda, redoks indikatörü olarak, tekstilde ve boya sanayinde boya veya pigment olarak kullanılmaktadır (Okafor 1986). Redoks indikatörü olarak kullanılan fenoksazin türü boyar maddeler, nil mavisi A (NBA), brilliant kresil mavisi (BCB) ve meldola mavisi gibi boyar maddelerdir (Şekil 1.13).

1.3.5. Ksanten türü boyar maddeler

Ksanten, floresans özelliğe sahip, benzo piran yapısında bir bileşiktir. Floresans özelliklerinden dolayı yüksek duyarlılık ve seçicilik özelliklerinin yanında düşük toksite etkileri sebebiyle biyolojik araştırmalarda avantaj sağlarlar. Rodamin B (RhB), ksanten türevi bir boyar madde olup, 557 nm dalga boyunda maksimum absorptans gösterir (Şekil 1.13). Bazik özellik taşıyan boyar madde grubunda yer almakla birlikte amfoterik özelliği de bulunmaktadır. Böylece boyar maddenin rengini veren kromofor grupları molekülün katyonik grubunu oluşturmaktadır. Boyar maddelerin bağlanma eğilimini sağlayan oksokromlar ise molekülde yer alan dimetilamino gruplarıdır (Zhang *et al.* 2011).

Şekil 1.13'de gösterilen diğer bir ksanten türevi olan pyronin Y (PyY), heterosiklik yapıda rijittir ve temel halde π orbitalleriyle planar bir yapıdadır (Rohatgi Mukherjee 1978). PyY, lazer spektroskopisi tekniği kullanılarak araştırma yapılan laboratuvarlarda

"dye lazer" olarak elektromanyetik ışımının dalga boyunu ayarlama da kullanılan bir boyar maddedir.

Ksanten türü boyar maddeler, elektroaktif, fotoaktif ve yüksek floresans özelliğe sahip, elektronik arabulucu materyallerdir. Tekstil, gıda, ilaç endüstrisinde ve mikrobiyolojik çalışmalarda renklendirici materyal, NO_2^- , H_2O_2 ve NADH biyosensörü, elektrokimyasal sensör olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte floresans etkisi nedeni ile su yollarının takibi amacıyla kullanılmaktadırlar.

1.3.6. Akridin türü boyar maddeler

Bazı boyaların ve ilaçların üretiminde hammadde olarak kullanılan akridin ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$), renksiz, kristal halde ve zayıf baz özelliğinde üç halkalı bir bileşiktir (Browning 1964; Albert 1966). Akridin türevleri antiseptik, antibakteriyel, antifungal olarak önemli farmasötik özelliklere sahiptirler. Bu bileşikler düzlemsel polisiklik yapılarından dolayı, DNA'nın çift sarmal yapısıyla interkalasyon yapmaktadırlar. Bazı türevler metal katyonlarının (Ta, V, Cr, Mo, Au) ve anyonların (iyodür, tiyosülfat, sülfat) gravimetrik ve titrimetrik tayininde; spektrofotometrik ve florometrik tayinlerde indikatör, bazı ilaç analizlerinde ise lüminesans sensör olarak kullanılırlar (Pons 2001). Şekil 1.13'de gösterilen akridin türevi olan akriflavin (Acr), ilk 1912 yılında sentezlenmiş sarı renkli bir antiseptik bir maddedir. Kök kömürü katranından elde edilen Acr, I. Dünya Savaşı'nda uyku hastalığına yol açan parazitleri öldürmek için yaygın olarak kullanılmıştır (Ehrlich 1912). Acr, yüksek floresans özelliğinden dolayı lazer boyası olarak kullanılmıştır (Saha *et al.* 2016). Aynı zamanda Acr, son zamanlarda modifiye elektrotların yapımında (Fang *et al.* 2015), elektrokimyasal sensör üretiminde de kullanılmaktadır (Azadbakth *et al.* 2015).

1.3.7. Tiyazol türü boyar maddeler

Tiyazol, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$ kapalı formülüne sahip, bir azot ve bir kükürt atomu bulunduran beşli halka yapısına sahip heterosiklik bileşiklerin adıdır. Tiyamin (B1 vitamini), basitrasin

ve penisilinler gibi biyolojik aktif tabii bileşiklerin yanı sıra sentez yoluyla elde edilen birçok ilaç aktif maddesi, boya ve sanayide kullanılan bazı kimyasal maddeler tiyazol halkası ihtiva eder. Tiyazol türevleri antioksidan olarak, petrokimyasal ürünlerde ve fotokromik maddelerde sıklıkla kullanılır. Tiyazol tabanlı yapıya sahip olan tiyoflavin T (ThT), histolojisi boyama ve protein agregasyonunun biyofiziksel çalışmaları için kullanılan boyalardır (Şekil 1.13). ThT, in vitro ve in vivo ortamda amiloid (Alzheimer hastalarının beyinlerinde bulunan amiloid plaklarının ana bileşeni olan toplam protein miktarı) varlığını ve artan floresans özelliğini belirlemek için kullanılmıştır (Vassar 1959; Prindle *et al.* 2015). ThT, yüksek floresans özelliğe sahip olması, elektroaktif, fotoaktif, in vivo ve in vitro ortamda çalışılan boyar madde yapısına sahip olması gibi özellikler taşımaktadır. Bu nedenle, modifiye elektrot hazırlanmasında, amperometrik ve voltametrik çalışmalarda, sensör (Mohantly *et al.* 2013) ve biyosensör gibi daha birçok uygulama alanında çalışılmaktadır.

Grafit temelli malzemelerin temel yapı taşı olan grafen, hızlı elektron taşınımı, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, mükemmel mekanik sağlamlık, biyouyumluk ve 2D yapısı nedeniyle geniş yüzey alanı gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu üstün özelliklere sahip grafen, katyonik boyar maddeler ile modifiye edilerek elektrokimyasal sensör ve gıda analizlerine uygulanarak NO_2^- 'nin elektrokimyasal belirlenmesi için avantaj sağlamıştır. Bu nedenle grafen temelli kompozitlerin üretimi gerek akademik, gerekse endüstriyel anlamda giderek daha cazip hale gelmektedir.

1.4. Nitrit ve önemi

Gıdalarda katkı maddesi olarak kullanılan nitrit; gıdaların, istenilen özelliklerde üretilmesi, uzun süre dayanıklı kılınması, et ve et ürünlerinin rengini, kokusunu koruması ve tat artırma amaçlı kullanılmaktadır (Cammack *et al.* 1999). İnsan sağlığı üzerine olan olumsuz etkilerinden dolayı NO_3^- ve NO_2^- , belirli dozların üzerinde gıdalarda bulunması istenilmeyen kimyasallar arasındadırlar. Bu maddelerin toksik olmalarının nedeni; kansızlığa yol açmaları ve insan vücudunda bulunan sekonder aminlerle tepkimeye girerek kanserojen olan nitrozaminleri oluşturmalarıdır.

NO_2^- , kandaki hemoglobini methemoglobine dönüşümsüz oksidasyonuna sebep olarak kanın oksijen taşıma kapasitesini azaltır veya yok ederler. Bu da bebeklerde mavi bebek sendromuna neden olmaktadır (Majumdar 2003). Zararlı etkilerinden dolayı yiyeceklerde, içme sularında ve gıda kalitesinin belirlenmesinde NO_2^- 'nin konsantrasyonu büyük önem taşımaktadır (Wang *et al.* 2009).

Griess (1897) yöntemi NO_2^- 'nin asidik ortamda primer bir aromatik amin ile (sülfanilamit) diazotizasyonu ve N-(1-naftil)etilendiamin hidroklorit (NED) ile mor renkli bir azo ürünü oluşturması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem oldukça hassas ve spesifik olmasına rağmen potansiyeli yan etkilerinden dolayı, NO_2^- miktarı oldukça fazla olduğunda bu metot uygulanamaz. NO_2^- 'nin belirlenmesinde kemilüminesans, spektrofotometri, iyon kromatografisi ve elektroforez gibi birçok metot kullanılmıştır (Mousavi *et al.* 2009; Nagababu *et al.* 2010; Betta *et al.* 2014). Elektrokimyasal metotlar bu alternatif metotların tümü ile kıyaslandığında oldukça hızlı, ekonomik ve çevre dostu gibi birçok avantaja sahiptir (Dağcı *et al.* 2016; Öztürk *et al.* 2016; Zhang *et al.* 2016; Li *et al.* 2016).

NO_2^- 'nin elektrokimyasal davranışı zayıftır ve klasik katı elektrotlarda genellikle aşırı potansiyel gerektirdiğinden NO_2^- 'nin oksidasyonu için kimyasal modifiye elektrotların geliştirilmesi araştırılmıştır. Bu nedenle 1996'da bir NO_2^- sensörü olan modifiye edilmiş karbon fiber elektrot geliştirilmiş ve o zamandan beridir NO_2^- sensörleri kimyasal modifiye elektrotlar üzerine temellendirilmiştir (Friedemann *et al.* 1996).

Bu çalışmada, NO_2^- 'nin amperometrik belirlenmesini gerçekleştirmek için Şekil 1.13'de verilen boyar maddelerin katkılı olduğu müstakil grafen kağıtların üzerine araştırmaların yapılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, literatür çalışmaları ve özellikle NO_2^- 'nin elektrokatalitik etkisi dikkate alınarak, elde edilen kompozit elektrotlara ait voltametrik teknikler kullanılarak NO_2^- varlığında ve yokluğunda akım-potansiyel değişimlerinden yararlanılarak, kompozit elektrotlar için optimum şartların belirlenmesi amaçlanmıştır.

Hazırlanan tüm kompozit elektrotların karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopisi (SEM), elektron dağılımı spektroskopisi (EDS), X-ışınları difraksiyonu (XRD), UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, taramalı tünelleme mikroskopisi (STM), fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılmıştır.

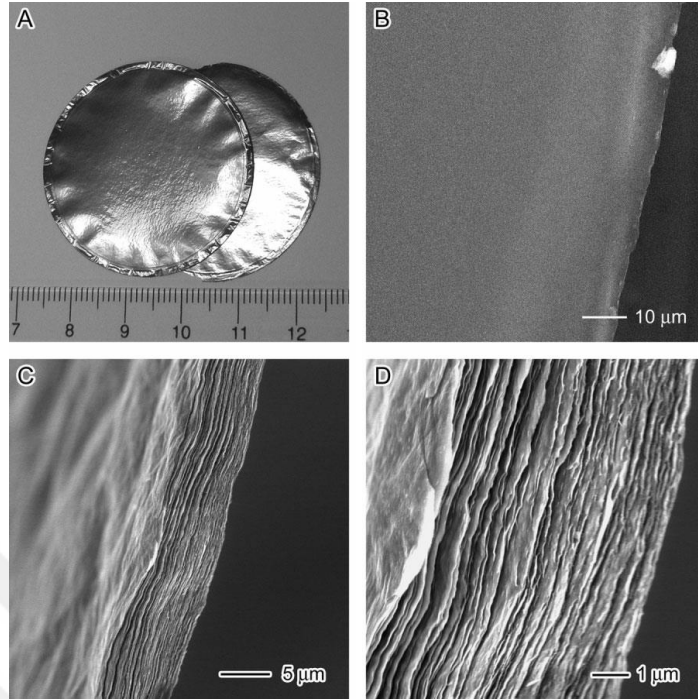
Hazırlanan tüm boyar madde katkılı grafen kağıtlar arasında düşük pik potansiyeline ve yüksek oksidasyon pik akımına sahip olan rGO/Acr elektrot NO_2^- 'nin amperometrik tayininde kullanılmıştır. Ayrıca rGO/Acr elektrotun stabilite çalışmaları ve gerçek numunelerde NO_2^- 'nin tayini gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Teknolojide devrim niteliğinde gelişmelere yol açan grafen, üstün elektrik, mekanik, termal ve optik özellikleri ile hem sentez, hem de kullanım alanı olarak araştırılmaktadır. Literatürde grafen için önerilen sentez yöntemleri elde edilmek istenilen tabaka sayısına, grafen boyutuna ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Uygulanan yöntemlere bağlı olarak bu özellikler farklılık göstermektedir (Rao *et al.* 2010).

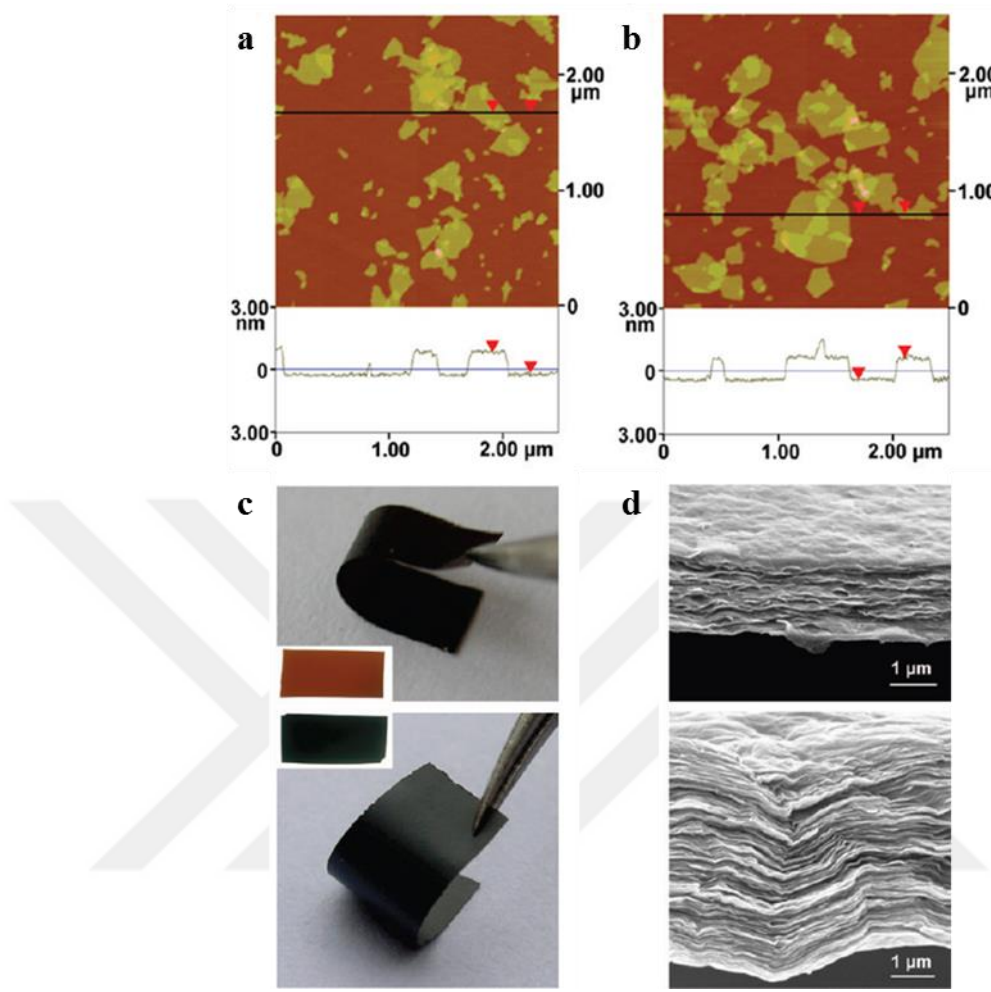
Günümüzde literatürde belirtilen üretim yöntemleri arasında en çok kullanılan yöntem GO'nun Hummers metodu ile sentezlenmesidir. Bu yöntemde toz grafit, NaNO_3 ve KMnO_4 içeren karışım derişik H_2SO_4 çözeltisi ile muamele edilerek grafit oksitlenir (Hummers and Offeman 1958). Süzme ve ardından diyaliz veya birkaç defa santrifüj/yıkama işlemleri ile grafit oksitin temizlenme aşamasından sonra su içerisinde ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca işlem görmesiyle GO çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan GO çözeltisi, 95°C 'de 1 saat boyunca hidrazin ile indirgenme işlemi gerçekleştirilir. Bir membran (çapı 47 mm, gözenek boyutu $0,2\ \mu\text{m}$) üzerinden GO dispersiyonunun vakum filtrasyonu ile süzülmesi ve kurutulması sonrası GO kağıt membrandan ayrılarak müstakil şekilde elde edilir. Chen ve grubunun yaptığı çalışmada yaklaşık olarak $6\ \mu\text{m}$ kalınlığında grafen kağıt oluştuğu rapor edilmiştir. Sentezlenen grafen kağıtların karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Chen *et al.* 2008).

Grafen kağıtların her iki yüzeyinin de metalik parlak renkte olduğunu gösteren dijital kamera fotoğrafı Şekil 2.1.A'da verilmiştir. Grafen kağıt yüzeyinin oldukça düzgün (Şekil 2.1.B) ve tabakalı bir yapıya sahip olduğu Şekil 2.1.C ve D'de SEM görüntüleri ile gösterilmiştir (Chen *et al.* 2008).



Şekil 2.1. (A) Kimyasal olarak hazırlanan grafen dispersiyonlarının vakum filtrasyonu ile süzülmesi sonucu hazırlanan müstakil grafen kağıtların ön ve arka yüzeylerini gösteren dijital kamera fotoğrafları (B) Grafen kağıt örneğinin pürüzsüz yüzeyinin üstten SEM görüntüsü (C, D) 6 μm kalınlığındaki grafen kağıtların yan kesit SEM görüntüsü (Chen *et al.* 2008)

Grafen kağıtların hazırlanması ve karakterizasyonu ile ilgili diğer bir literatür çalışmasında, GO nanotabakalar modifiye Hummers yöntemine uygun olarak hazırlanmıştır. Şekil 2.2.a'da AFM görüntüsünde GO'nun tabaka kalınlığı 1,1 nm olarak ölçülmüş ve 2D (2 boyutlu) nanomateriyal oluşumunu sağladığı şeklinde yorumlanmıştır. Daha az yüzey kusurlarına sahip GO nanotabakaları hidrazin ile indirgenerek daha iletken ve siyah renkli rGO süspansiyonu hazırlanmıştır. Şekil 2.2.b'de AFM ölçümünde ise GO'nun indirgenme aşamasında GO yüzeyinde bulunan oksijenli fonksiyonel grupların çıkarılmasıyla rGO'nun tabaka kalınlığının 1,0 nm'ye düştüğü ifade edilmiştir. GO ve rGO nanotabakalarından, kolayca tek aşamalı bir vakum filtrasyon yöntemi ile makroskopik, müstakil, sağlam ve esnek kağıtlar elde edildiği ve potansiyel uygulamaları için kullanımlarının kolay olduğu tespit edilmiştir. GO ve rGO kağıtlarının kalınlıklarının sırasıyla $\sim 1,5 \mu\text{m}$ ve $\sim 4,6 \mu\text{m}$ olduğu Şekil 2.2.c ve d'deki SEM görüntüsü ile karakterize edilmiştir. rGO'nun parlak ve GO'nun mat görüntüleri GO ve rGO nanotabakalarının elektronik özellikleri arasındaki belirgin farkı ortaya koyduğu şeklinde yorumlanmıştır (Hu *et al.* 2010).

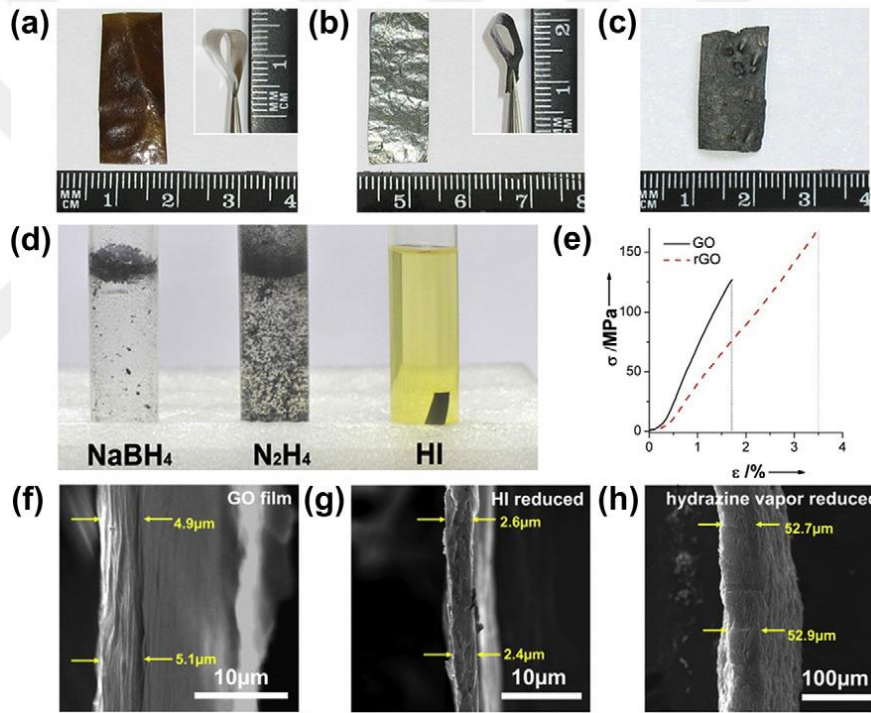


Şekil 2.2. (a) GO ve (b) rGO tabakalarının AFM görüntüsü, (c) Müstakil ve esnek GO (üstte) ve rGO (alt) kağıtların dijital kamera fotoğrafları (c) (İç şekil) beyaz ışık ile aydınlatılan GO (üstte) ve rGO (alt) kağıtların dijital kamera fotoğrafları (d) GO (üstte) ve rGO (alt) kağıtlarının kalınlığını gösteren yan kesit SEM görüntüleri (Hu *et al.* 2010)

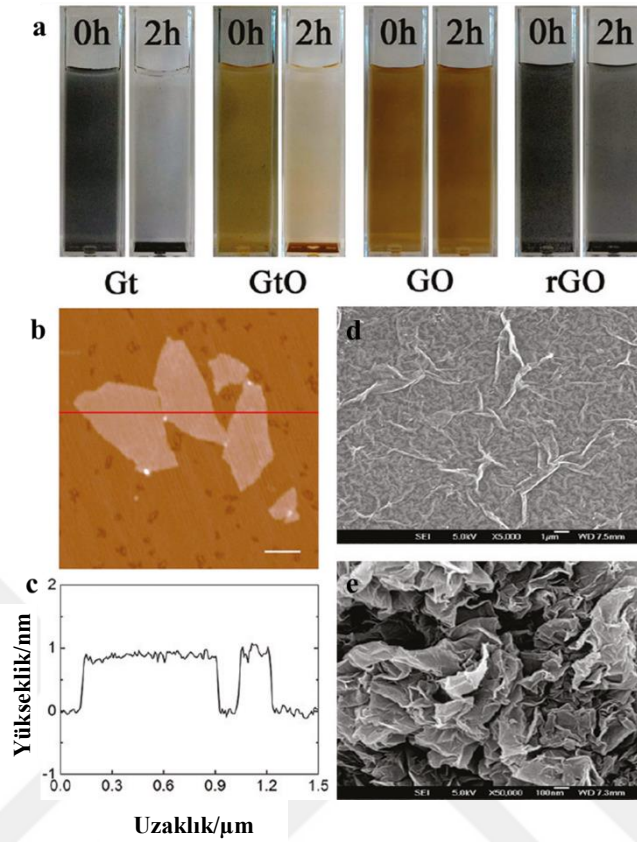
Cheng ve grubu tarafından, GO filmleri üzerinde farklı indirgeme ajanları kullanılarak, indirgenme etkilerinin karşılaştırılması için %55 HI, %85 hidrazin ve 50 mM NaBH_4 çözeltileri kullanılmıştır. HI ile hidrazin buharının GO film üzerinde indirgenme etkileri karşılaştırılmıştır. HI ile indirgenmiş GO filmlerinin esnek (Şekil 2.3.b) olduğu ve etkili gerilme kuvvetine sahip olduğu (Şekil 2.3.g) görülmüştür. Hidrazin buharında indirgenmiş GO filmlerinin ise rulo yapmak için çok sert olduğu (Şekil 2.3.c) ve film kalınlığının 10 kattan daha fazla arttığı ifade edilmiştir (Şekil 2.3.h). Diğer indirgenme ajanlarına kıyasla hidrazin ve NaBH_4 çözeltileri tarafından indirgenen GO filmlerinin parçalar halinde dağıldığı belirtilmiştir (Şekil 2.3.d). HI'nın hidrazin buharına göre daha

iyi indirgeyici etkisinin olduğu ve GO filmlerin indirgenmesi için uygun olduğu belirtilmiştir (Pei *et al.* 2012).

XPS sonuçlarında, GO'nun HI ile indirgenmesiyle oluşan rGO'nun C/O oranı yaklaşık 15, iletkenliği 300 Scm^{-1} olarak rapor edilmiştir. Buna karşın GO'nun hidrazin ile indirgenmesiyle oluşan rGO'nun C/O oranı yaklaşık olarak 12,5 ve iletkenliği $99,6 \text{ Scm}^{-1}$, GO'nun NaBH_4 ile indirgenme işleminden sonra ise rGO'nun C/O oranı 8,6 ve iletkenliği ise $16,6 \text{ Scm}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir (Pei *et al.* 2012).



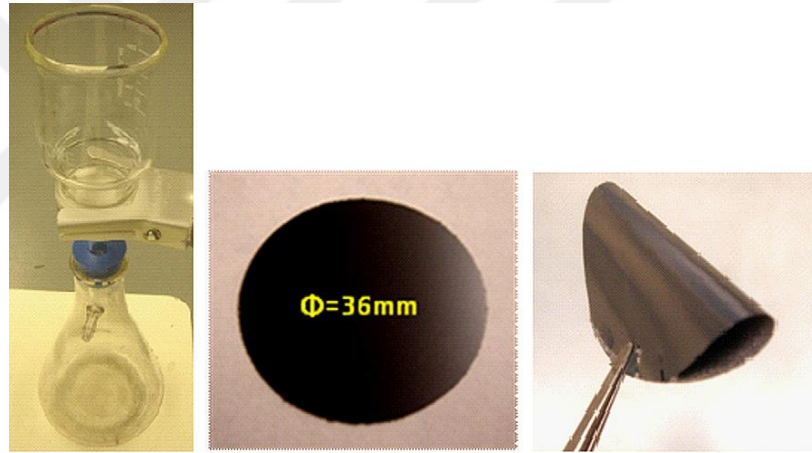
Şekil 2.3. Farklı indirgeme ajanları tarafından GO filmlerinin (a) indirgenme öncesi (b-d) indirgenme sonrası (b) HI (c) Hidrazin buharı (d) %85 Hidrazin, 50 mM NaBH_4 çözeltisi ve %55 HI oda sıcaklığında 16 saat daldırıldıktan sonra dijital kamera fotoğrafları (e) GO film ve HI ile indirgenmiş GO filmi gerilme-deformasyon eğrisi (f) indirgenme öncesi (g-h) indirgenme sonrası (g) HI (h) Hidrazin buharı ile GO filmlerin SEM görüntüleri (Pei *et al.* 2012)



Şekil 2.4. (a) Grafit, GtO, GO ve rGO dispersiyonlarının dijital kamera fotoğrafları. "0h" işaretli dispersiyonun sonikasyon sonrasındaki görüntüleri, "2h" işaretli dispersiyon ise 2 saat bekletildikten sonraki görüntüleri (b) Mika yüzey üzerinde kurutulan GO nanolevhaların AFM görüntüsü (c) Yükseklik profili AFM görüntüsü (d) GO'nun (e) silikon levha üzerinde kurutulan rGO'nun SEM görüntüleri (Liu *et al.* 2011)

Chen ve grubu tarafından, grafit, kimyasal olarak pul pul dağılmış grafen oksit (GtO), GO ve kimyasal olarak indirgenmiş rGO'nun farklı yapısal ve fiziksel özelliklerine bakılarak antibakteriyal aktiviteleri incelemiştir. Grafit, GtO, GO, rGO ($400 \mu\text{g mL}^{-1}$ konsantrasyonlarda) dispersiyonlarının dijital kamera fotoğrafları Şekil 2.4.a'da gösterilmiştir. 1 saat boyunca sonikasyon işlemine tabi tutulan grafit dispersiyonunun siyah partiküllerden oluştuğu, grafit partiküllerinin çoğunun 2 saat sonunda çöktüğü belirtilmiştir. Grafit oksidasyonu ile elde edilen sarı renkli GtO dispersiyonunun 2 saat sonunda çöktüğü ve 6 saat sonikasyon işlemi sonrasında berrak ve homojen sarı-kahverengi GO dispersiyonu elde edilmiştir. GO'nun hidrofilik özelliğinden dolayı birkaç gün bekletildiğinde bile çökmediği ifade edilmiştir (Liu *et al.* 2011).

Mika yüzey üzerinde kurutulan tek katmanlı GO nanolevhalarının yaklaşık kalınlığının 1,0 nm olduğu Şekil 2.4.b ve c’de AFM görüntüsünde gösterilmiştir. Silikon tabaka üzerinde kurutulmuş olan GO nanolevhalarının grafenin karakteristik kıvrımlı yapısına sahip olduğu Şekil 2.4.d’de SEM görüntüsünde gösterilmiştir. GO dispersiyonu kimyasal olarak hidrazin ile indirgenerek siyah ve hidrofobik rGO dispersiyonunun elde edildiğini ve 2 saat sonunda parçacıkların çöktüğü Şekil 2.4.a’da gösterilmiştir. rGO nanolevhaları arasında güçlü Van der Waals kuvvetlerinin var olduğunu ve rGO partiküllerinin agregasyonunu kolaylaştırdığı ifade edilmiştir. Kurutulmuş rGO ile GO levhalarının SEM görüntüleri (Şekil 2.4.d ve e) karşılaştırıldığında ise rGO’nun daha pürüzlü bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir (Liu *et al.* 2011).

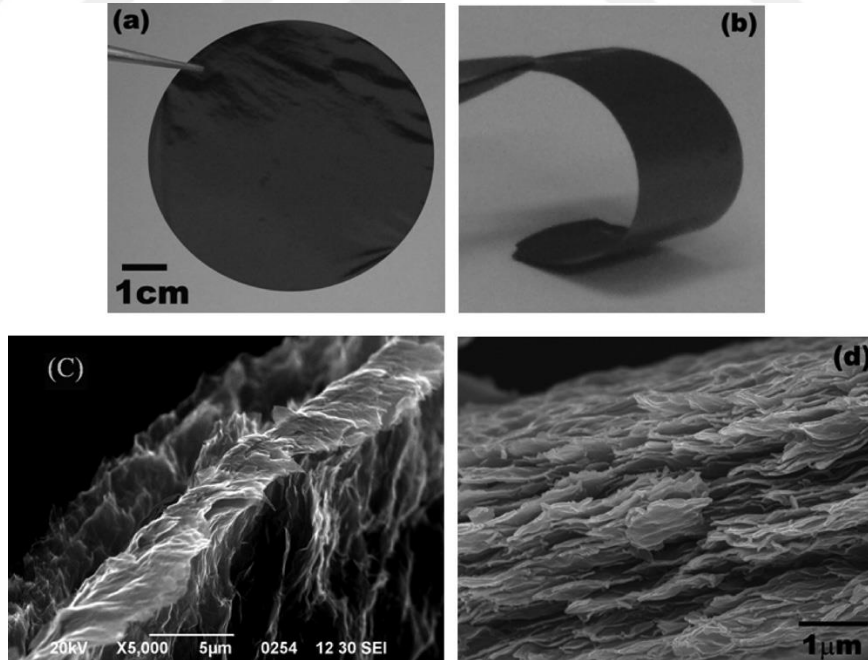


Şekil 2.5. Vakumlu süzme cihazı, anodisk filtre kağıdından ayrılmış xGnP kağıt numunesi ve mekanik esnek xGnP kağıdın dijital kamera fotoğrafı (Xiang *et al.* 2011)

Kağıt elektrotların üretilmesine ait literatür çalışmasında, kalınlıkları 4-10 nm arasında ve çapları 1-15 μm arasında pul pul dağılmış grafit nanolevhalar (xGnP), saf grafitin $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ile muamele edilmesiyle hazırlanmıştır. Bu çalışmada, 0,1 g xGnP, 100 mL PEI (Polietilenimin) çözeltisi içerisinde 30 dakika boyunca dispers edilerek hazırlanmıştır. Bu hazırlanan süspansiyon, polielektrolit ile 24 saat boyunca karıştırılmış ve derişimi 1 mgmL^{-1} olacak şekilde su içerisinde dispers edildikten sonra çapı 0,2 μm olan bir membran üzerinde vakumla süzülerek kağıt oluşumu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5). Membrana kaplı xGnP kağıt soyulmadan önce 1 gece boyunca 60°C ’de vakumlu bir fırında kurutulmuştur. Membrandan ayrılan kağıt, termal

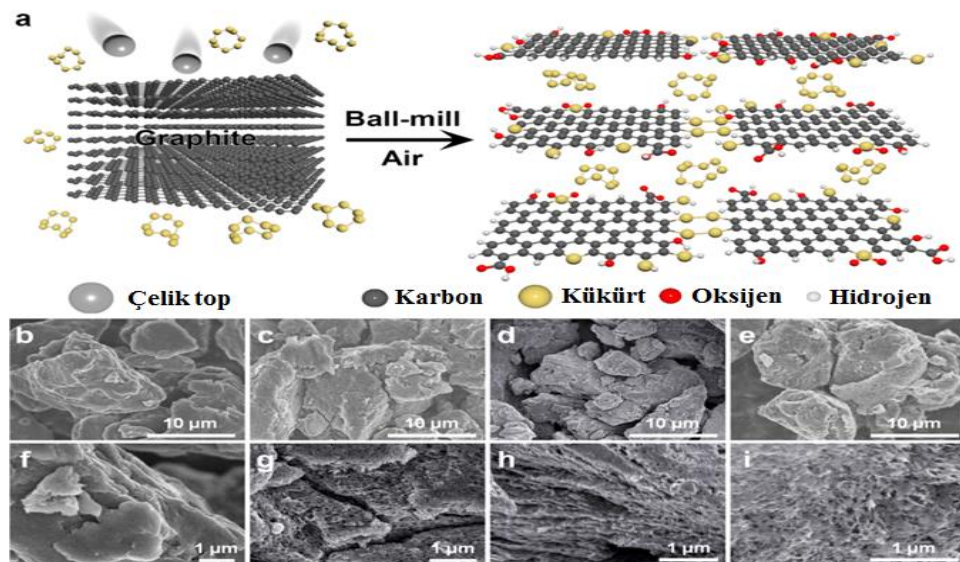
olarak 2 saat boyunca 340°C’de tavlama fırınında tavlandıktan sonra oda sıcaklığında 1 saat boyuca 100 psi’de preslenme yapıldığı ifade edilmiştir (Xiang *et al.* 2011).

Grafen kağıtlar ile ilgili diğer bir literatür çalışmasında, Hummers yöntemi kullanılarak hazırlanan GO dispersiyonuna, indirgeyici ajan olarak hidrazin ve amonyak çözeltisi ilave edilerek indirgenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırılan çözelti 2 saat boyunca 100°C’de geri akışa bırakılmıştır. Elde edilen grafen nanotabaka dispersiyonu vakum yöntemiyle süzölmüştür ve hazırlanan grafen kağıt elektrot tüp fırında 5 saat boyunca Ar atmosferi altında 400°C’de ısıtılmıştır. Şekil 2.6.a ve b’de vakum filtrasyonunda çapı 5,5 cm olarak elde edilen grafen kağıt elektrodun yüzeyi ve dikdörtgen olarak elde edilen grafen kağıt elektrodun oldukça esnek ve bükülebilir olduğu dijital kamera fotoğraflarında gösterilmiştir. Şekil 2.6.c ve d incelendiğinde grafen kağıt elektrodun yan-kesit FESEM görüntülerinde grafen tabaklarının üst üste düzenli bir şekilde sıralandığı belirtilmiştir (Ranjbartoreh *et al.* 2011).



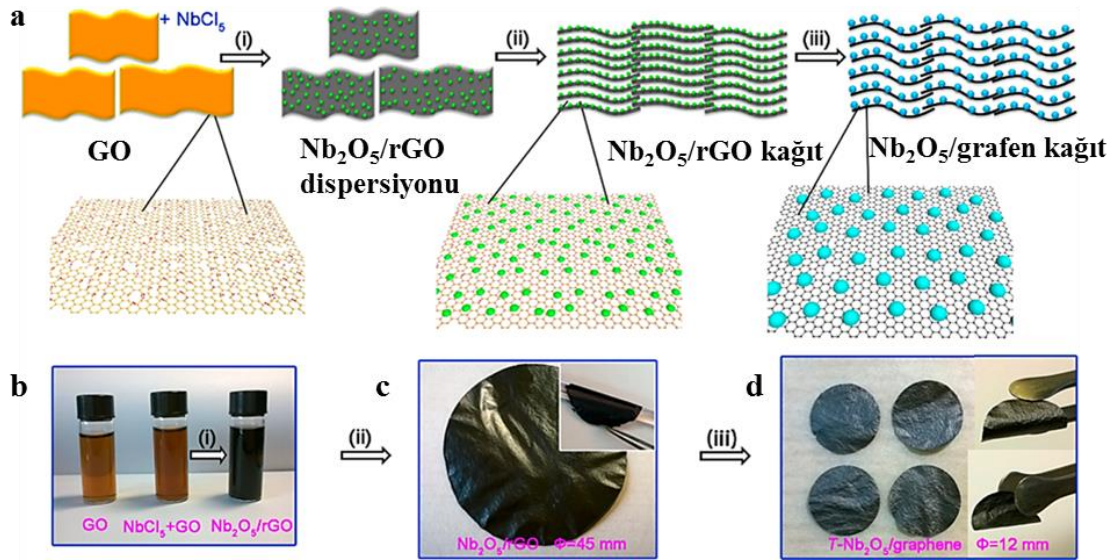
Şekil 2.6. Vakum filtrasyonu ile elde edilen (a) Grafen kağıt (b) esnek grafen kağıdın dijital kamera görüntüsü (c) ve (d) Grafen kağıdın yan kesit FESEM görüntüsü (Ranjbartoreh *et al.* 2011)

Dai ve Baek tarafından, kenarları fonksiyonelleştirilmiş ve iyi elektrik/termal iletkenlikleri nedeniyle grafen nano tabakaların (GnPs) büyük ölçekli üretimi için basit, düşük maliyetli, çevre dostu olan ball milling metodu uygulanmıştır. Şekil 2.7.a'da S-GnPs'nin (GnPs kenarlarının kükürt ile fonksiyonlaştırılması) hazırlanışı şematik olarak gösterilmiştir. Önceden miktarı belirlenmiş saf grafit ve kükürt, paslanmaz çelik topları içeren bilyalı değirmen cihazında Ar atmosferi altında 48 saat boyunca 500 rpm'de çalkalanarak grafenin oluşumu gerçekleştirilmiştir. Ball milling yöntemiyle elde edilen ürün xS-yGnP olarak ifade edilmiştir. Örnek numune olan S-GnP'nin yüzey yapıları FESEM ile karakterize edilmiştir. Şekil 2.7.b-e'de ağırlıkça %50-80 arasında farklı kükürt yüklenmesi ile FESEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 2.7.f-i'de FESEM görüntüleri daha yakın incelendiğinde "Kükürte benzer" top şeklinde parçacıkların morfolojik değişimleri (Şekil 2.7.f'de 0,5S-0,5GnP), mezo/makro gözenekli rastgele dağılmış parçacıklar (Şekil 2.7.g'de 0,6S-0,4GnP), "Sandviçe benzer" katmanlı mezo/makro gözenekler (Şekil 2.7.h'de 0,7S-0,3GnP) ve düzgün bir mezo/makro gözenekli yapıların oluştuğu (Şekil 2.7.i'de 0,8 S-0,2 GnP) gösterilmiştir. Ball milling yöntemi ile kükürt varlığında 3D (3 boyutlu) nanoyapılı karbon süngerlerin oluşumunun kolaylaştığı ifade edilmektedir (Xu *et al.* 2014).

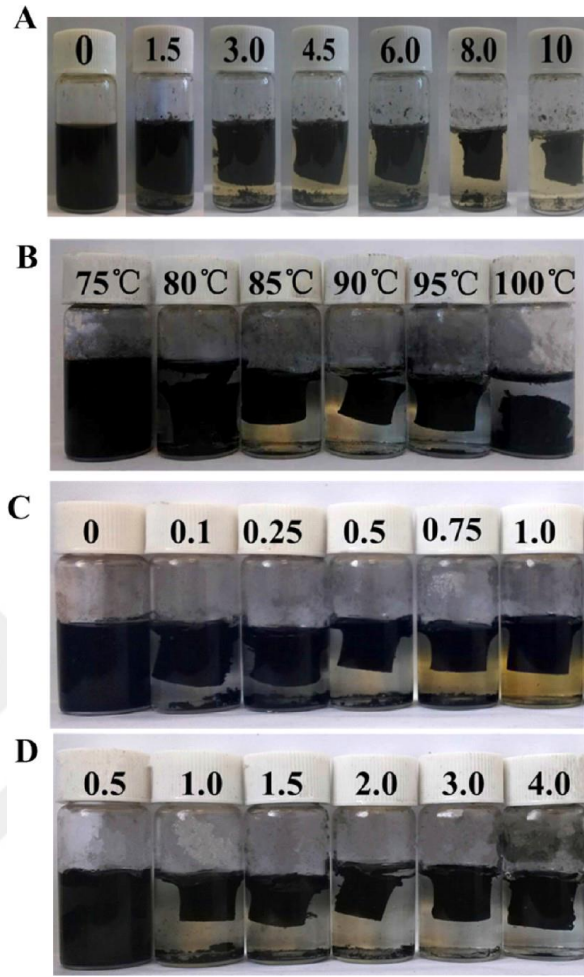


Şekil 2.7. (a) S-GnP'nin hazırlanışının şematik gösterimi (b, f) 0,5S-0,5 GnP (c, g) 0,6S-0,4GnP (d, h) 0,7S-0,3GnP and (e, i) 0,8S-0,2GnP örneklerin farklı büyütme FESEM görüntüleri (Xu *et al.* 2014)

Farklı bir literatür çalışmasında grafen katkıli kağıt elektrotlar hazırlanmış ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Lityum iyon katkıli kapasitörlerin elde edilmesi için serbest durabilen ortorombik (kristal kafes yapıları) Nb_2O_5 (T- Nb_2O_5)/grafen kompozit kağıtlar Şekil 2.8.a’da gösterildiği gibi üç aşamada hazırlanmıştır. Etilen glikol (EG) içerisinde GO dispersiyonu ve Nb_2O_5 ’nin poliol (Şeker alkolleri) vasıtasıyla solvotermal reaksiyon ile ultra ince Nb_2O_5 nanonoktaların GO yüzeyine eşit bir şekilde bağlanmasıyla kompozit kağıtlar elde edildiği belirtilmiştir. Elde edilen Nb_2O_5 /rGO kompozitin EG içerisinde tanecik oluşturmada homojen bir şekilde dağıldığı ve 2 ay sonrasında bile stabil halde kaldığı belirtilmektedir (Şekil 2.8.b.i). Kolloidal süspansiyonlar vakum filtrasyonu ile süzülerek 45 mm çapa ve siyah parlak yüzeye sahip Nb_2O_5 /rGO kompozit kağıtlar elde edilmiştir (Şekil 2.8.c.ii). Cam çubuk etrafında rastgele kıvrılan kompozit kağıdın esnek ve dayanıklı olduğu Şekil 2.8.c’nin iç şeklinde gösterilmiştir. N_2 gazı altında 900°C ’de ısı ile muamele edilerek elde edilen T- Nb_2O_5 /rGO kompozit kağıtların oldukça esnek yapıya sahip oldukları Şekil 2.8.d’de gösterilmiştir (Kong *at el.* 2015).



Şekil 2.8. (a) T- Nb_2O_5 /grafen kompozit kağıtların (i) solvotermal işlem (ii) vakum filtrasyonu (iii) ısıtım işlemi ile üretimi (b) GO, NbCl_5 +GO ve Nb_2O_5 /rGO kolloidal süspansiyonların dijital kamera fotoğrafları (c) Nb_2O_5 /rGO (d) T- Nb_2O_5 /grafen kompozit kağıtların dijital kamera fotoğrafları (Kong *at el.* 2015)



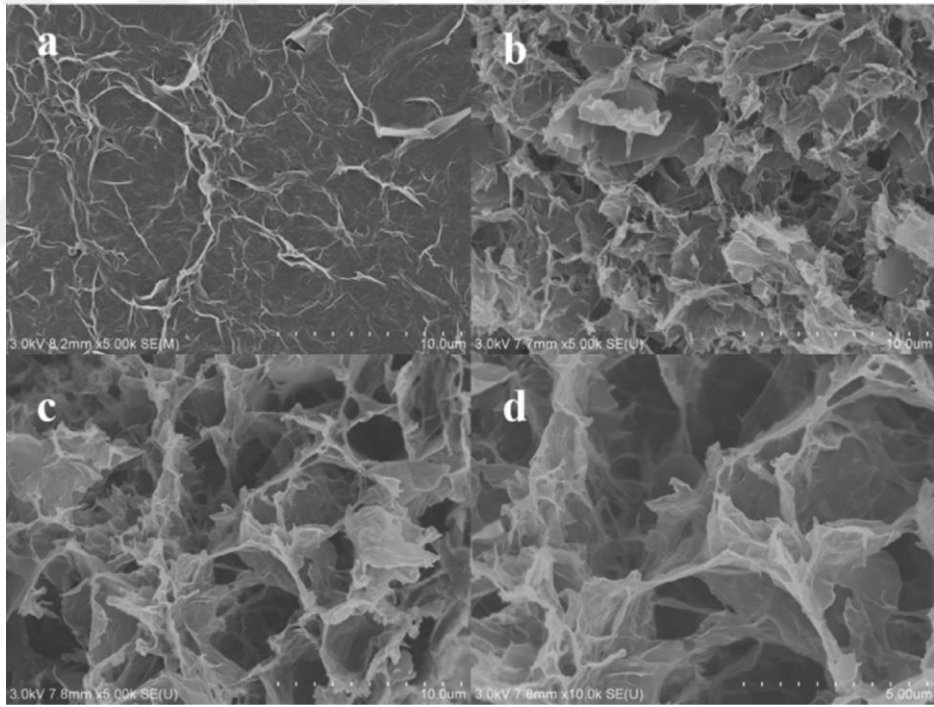
Şekil 2.9. 3D Grafenin (A) 90°C’de reaksiyonun gerçekleştiği farklı sürelerin (B) reaksiyonun gerçekleştiği farklı sıcaklıkların (C) TA/GO’nun farklı kütle oranlarının (D) GO’nun farklı konsantrasyonlarının dijital kamera fotoğrafları (Luo *et al.* 2016)

*Reaksiyon sıcaklığı: 90°C, reaksiyon süresi: 8 saat

Luo ve grubu tarafından, GO, tannik asit (TA) yardımı ile tek aşamalı kimyasal indirgenme yöntemine göre hazırlanmış ve 90°C’de atmosfer basıncı altında karıştırılmadan yoğun gözenekli grafen hidrojel oluşumu Şekil 2.9’da olduğu gibi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.9.A’da GO, oksitli fonksiyonel gruplar ihtiva ettiğinden su içerisinde dispers edilmiş ve kahverengi bir çözelti elde edildiği gösterilmiştir. GO dispersiyonuna, TA eklendikten sonra 90°C’ye ısıtılarak siyah renkli grafen çözeltisi elde edildiği belirtilmiştir. Grafen çözeltisi 3 saat boyunca ısıtıldıktan sonra siyah hidrojinin oluşumu gerçekleşmiş ve reaksiyon süreci uzatıldıkça elde edilen siyah 3D grafenin küçülmeye başladığı rapor edilmiştir (Zhang *et al.* 2015). Isıtma sıcaklığı 80°C’nin altında olduğu durumda 3D grafenin oluşmadığı, sıcaklık 90°C’ye

çıkarıldığında iyi belirlenmiş grafen hidrojelinde elde edildiği Şekil 2.9.B’de gösterilmiştir. TA’nın ilavesi olmadan siyah monolitin (3D grafen) oluşmadığı, GO’nun konsantrasyonunun jelleşme sürecinde büyük etkisinin olduğu rapor edilmiştir (Luo *et al.* 2016).

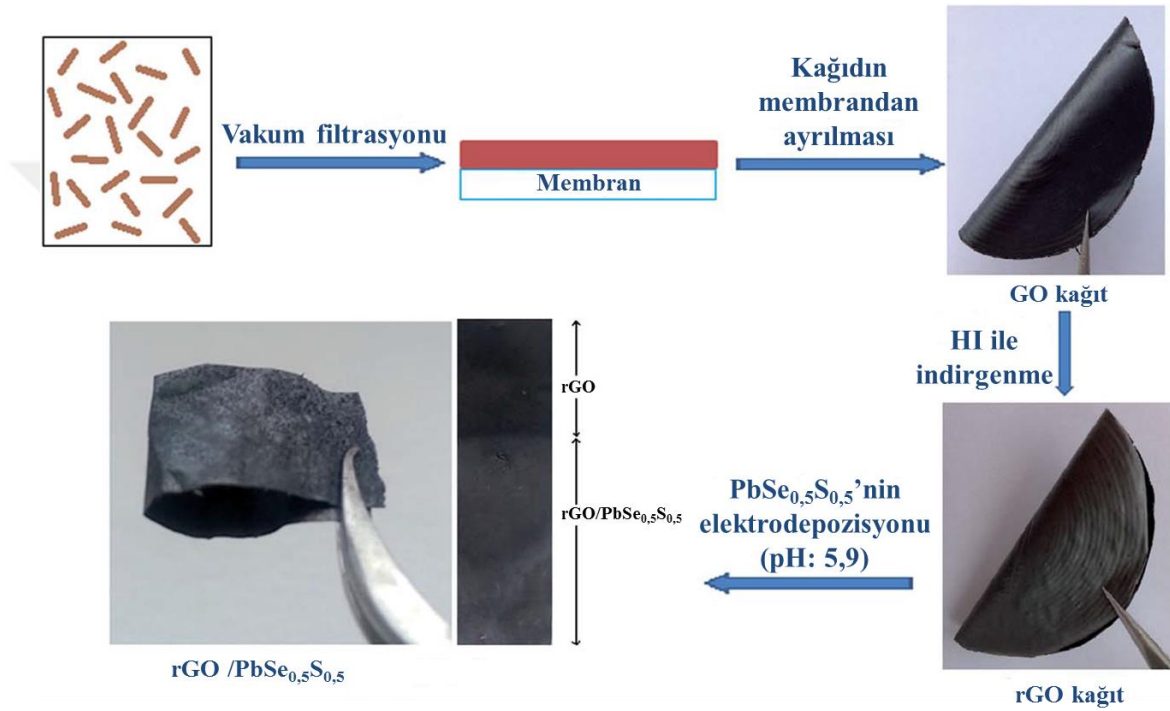
Şekil 2.10.a’da SEM görüntüleri incelendiğinde hidrazin ile indirgenmiş grafen levhanın tipik buruşuk, kıvrımlı yapısı gösterilmiştir. Şekil 2.10.b, c ve d’de TA-GA’nın yüzey, yan-kesit ve yüksek büyütme SEM görüntüsünde bir kaç mikrometre arasında değişen gözenek boyutları ile bir ağ yapısına sahip olduğu belirtilmiştir (Luo *et al.* 2016).



Şekil 2.10. (a) Grafen levhanın yüzey SEM görüntüsü (b) TA-GA yüzey, (c, d) yan kesit SEM görüntüleri (Luo *et al.* 2016)

Grubumuz tarafından yapılan çalışmada, Hummers yöntemiyle sentezlenen GO dispersiyonu vakum filtrasyon yöntemi ile süzildükten sonra saf su ile yıkanmış ve ardından kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan GO kağıt membrandan ayrıldıktan sonra HI çözeltisi içerisinde 1 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilerek indirgenmesi

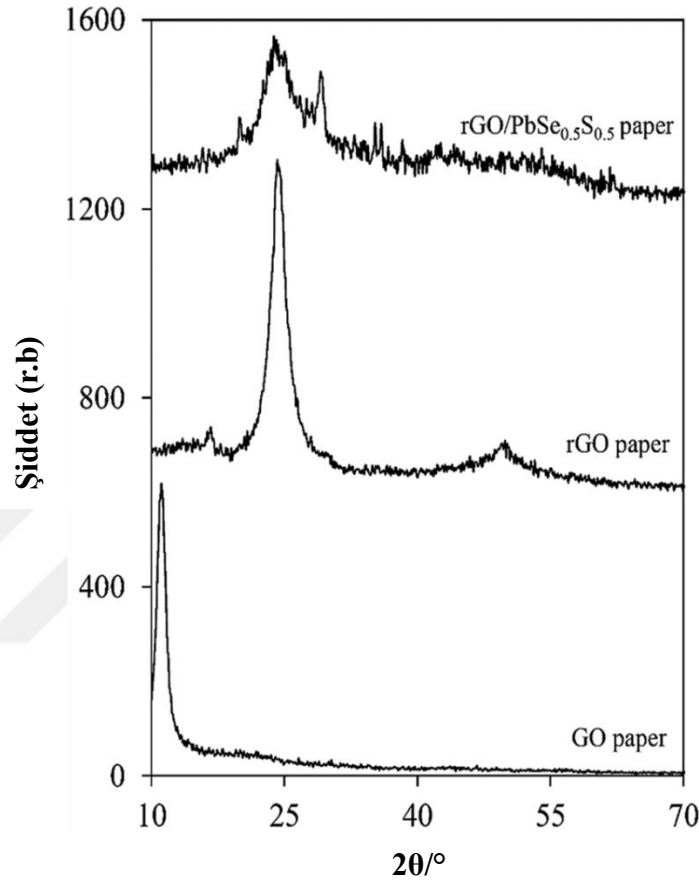
sağlanmıştır. Daha sonra rGO kağıt elektrotta 70°C’de 10 mg PbSe ve 10 mg PbS içeren 0,1 M asetat ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) tampon çözeltisinde (pH: 5,9) 450 mV’da sabit potansiyel uygulanarak $\text{PbSe}_{0,5}\text{PbS}_{0,5}$ ince film ile kaplanarak $\text{rGO}/\text{PbSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ hibrid kağıt elektrot elde edilmiştir. $\text{rGO}/\text{PbSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ hibrid kağıt elektrot saf su ile yıkandıktan sonra hava ortamında kurutulmuştur (Şekil 2.11) (Üst *et al.* 2016).



Şekil 2.11. $\text{rGO}/\text{PbSe}_{0,5}\text{PbS}_{0,5}$ hibrid kağıt elektrotun hazırlanma prosedürü (Üst *et al.* 2016).

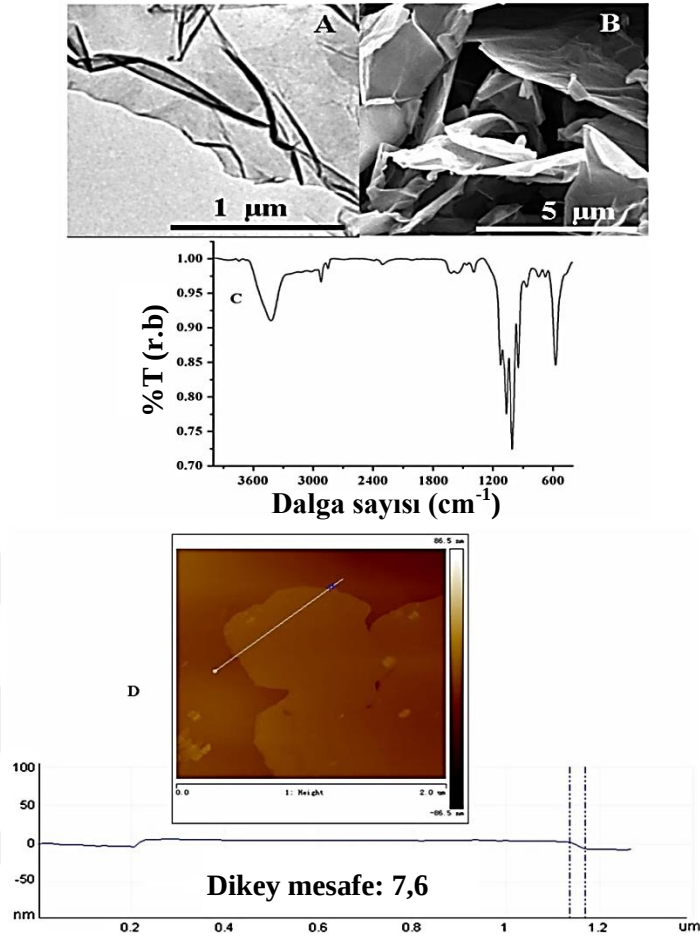
GO , rGO , $\text{rGO}/\text{PbSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ hibrid kağıt elektrotun XRD spektrumu Şekil 2.12’de gösterilmiştir. GO ’nun XRD analizi incelendiğinde $11,2^\circ$ 2θ değerinde $0,8$ nm d-mesafesine karşılık gelen karakteristik GO (002) kristal yapısına ait kırınım pikinin olduğu belirtilmiştir. Kimyasal indirgenme işleminden sonra (002) kırınım pikinin $24,0^\circ$ ’ye kaydığı ve pik yapısının genişlediği belirlenmiştir. İndirgenme işlemi sonucu GO yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel gruplar uzaklaştığı için tabakalar arası mesafe $0,4$ nm olarak hesaplanmıştır. 2 saatlik elektrodpozisyon işlemi ile hazırlanan $\text{rGO}/\text{PbSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ hibrid kağıt elektrotun XRD spektrumu incelendiğinde ise rGO kağıt için $23,9^\circ$ ’da ve $\text{PbSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ ince film için $29,6^\circ$ ’da iki ana pikinin varlığı gözlenmiştir.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde rGO kağıt yüzeyine $\text{PbSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ 'nin -450 mV'da elektrodpozisyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği ifade edilmiştir (Üst *et al.* 2016).



Şekil 2.12. GO, rGO ve 450 mV'da 2 saatlik elektrodpozisyon ile hazırlanan $\text{rGO/PbSe}_{0.5}\text{PbS}_{0.5}$ hibrid kağıt elektrotun XRD spektrumu (Üst *et al.* 2016).

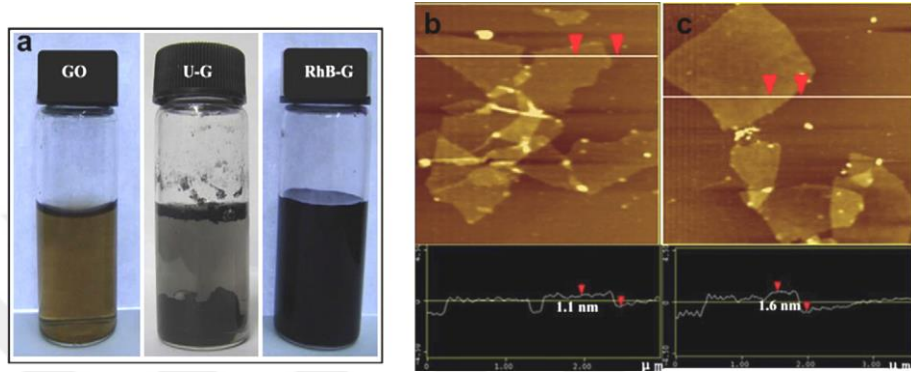
Du ve grubu tarafından yapılan çalışmada, grafen levhaların (GS), TEM, SEM, FTIR ve AFM görüntüleri Şekil 2.13'de gösterilmiştir. GS'nin TEM ve SEM görüntüleri incelendiğinde ince bir yapıya sahip olduğu ve kıvrımlı yapılardan oluştuğu rapor edilmiştir. FTIR spektrumunda C=O ($1620\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$), O-H ($3410\text{ ile }1396\text{ cm}^{-1}$), C=C (1620 cm^{-1}), C-O (1064 cm^{-1}) gerilme titreşimlerine karşılık gelen piklerin oluştuğu belirtilmiştir. Ayrıca GS'ye ait AFM görüntüsü incelendiğinde kalınlığının $\sim 7,6\text{ nm}$ olduğu hesaplanmıştır (Mao *et al.* 2012).



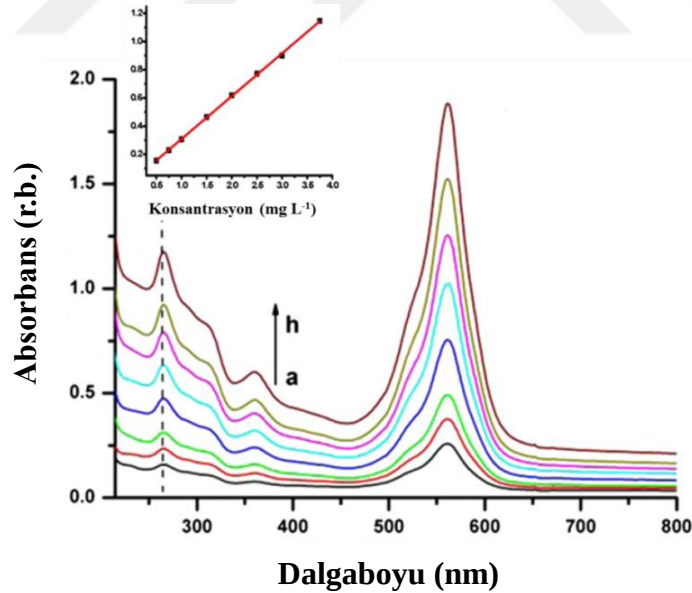
Şekil 2.13. GS'nin (A) TEM (B) SEM (C) FTIR ve (D) AFM görüntüleri (Mao *et al.* 2012)

Zhang ve grubu tarafından yapılan çalışmada, GO, U-G (grafen), RhB-G'nin (Rodamin B-grafen) sulu dispersiyonların dijital kamera fotoğrafları Şekil 2.14.a'da gösterilmiştir. GO'nun yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel gruplarından dolayı su içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve GO'nun indirgenmesi sonucu yapıdan fonksiyonel grupların çıkmasıyla grafenin elde edildiği belirlenmiştir. Bu nedenle U-G'nin su içerisinde dağılım göstermediği ve tersinmez topaklanmalara neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Bunun yanı sıra RhB-G'nin su içerisinde çökelti oluşturmada aylarca stabil kalabildiği ifade edilmiştir. GO ve RhB-G'nin su içerisinde homojen dağılımı Şekil 2.14.b ve c'de AFM ölçümü yapılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca GO'nun karakteristik kalınlığının yaklaşık 1,1 nm ve RhB-G'nin ortalama kalınlığının ise yaklaşık 1,6 nm olduğu tespit edilmiştir. RhB-G dispersiyonu için konsantrasyon ve

absorbans arasında doğrusal ilişki olduğu ve RhB-G'nin su içerisinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği ifade edilmiştir (Şekil 2.15). Aynı zamanda RhB-G dispersiyonunun Beer kanununa uyduğunu ve ekstinksiyon katsayısının $0.304 \text{ Lmg}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olduğu rapor edilmiştir (Tang *et al.* 2012).



Şekil 2.14. (a) GO, U-G, RhB-G dispersiyonların dijital kamera fotoğrafları (b) GO ve (c) RhB-G kompozitlerinin AFM görüntüleri (Tang *et al.* 2012)

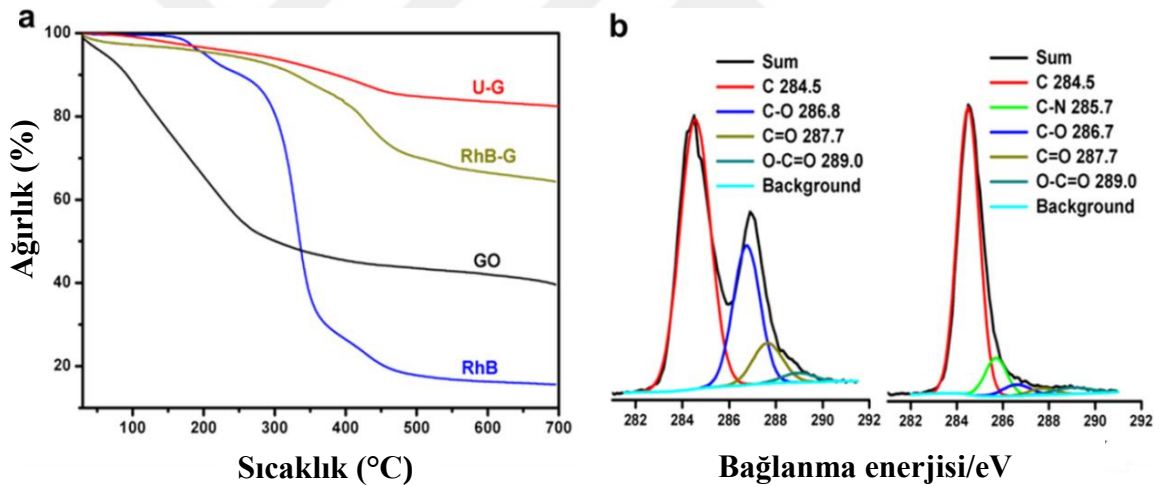


Şekil 2.15. RhB-G'nin su içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-görünür bölge absorpsiyonu (Tang *et al.* 2012)

*Konsantrasyon: 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,75 mgL⁻¹. İç şekil: 263 nm dalga boyundaki absorpsiyon ve RhB-G konsantrasyonu arasında kalibrasyon grafiği

GO'nun grafene indirgenmesi için alınmış TGA ve C 1s XPS spektrumları Şekil 2.16.a

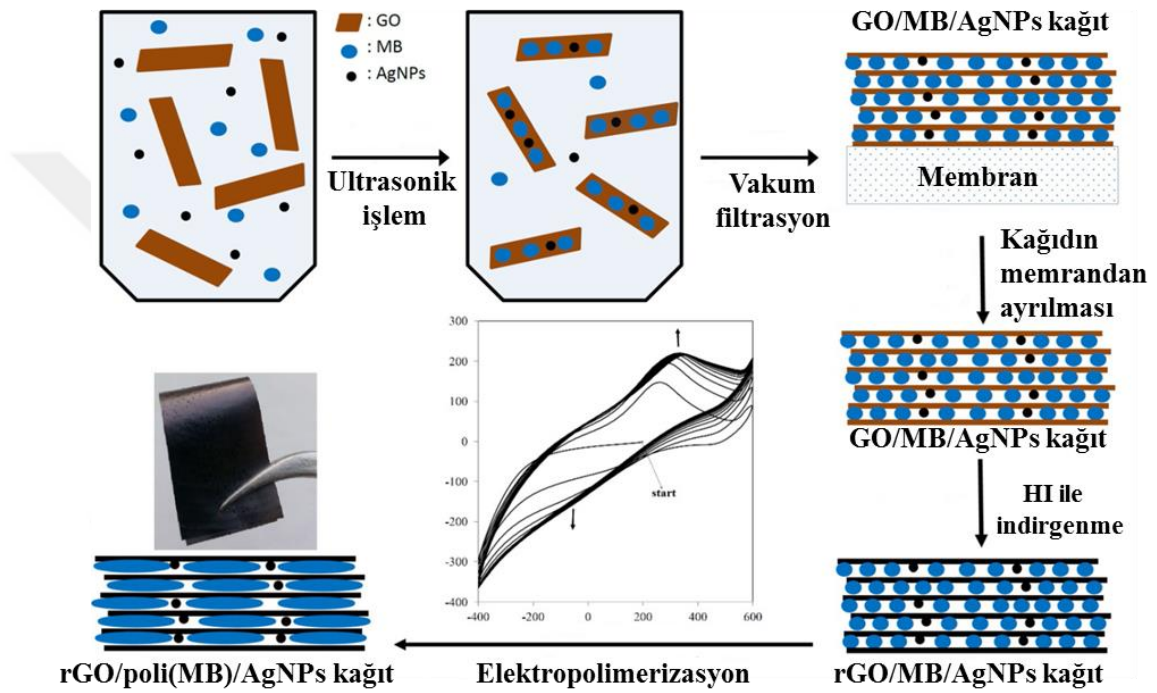
ve b’de gösterilmiştir. GO’nun sıcaklık artışı ile iki büyük kütle kaybına uğradığı ifade edilmiştir. Elde edilen kütle kayıpları, yaklaşık 100°C’de absorbe edilen suyun uzaklaştırılmasına ve 200°C’de ise CO ve CO₂ gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasına karşılık geldiği rapor edilmiştir. RhB-G ile GO karşılaştırıldığında GO’nun termal olarak daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Şekil 2.16.b’de GO’nun C 1s XPS spektrumu incelendiğinde C=C (284,5 eV), C-O (286,8 eV), C=O (287,7 eV) ve O-C=O (290,0 eV) bağlarına ait dört tip karbon atomu içerdiği rapor edilmiştir. Oksijenin varlığından dolayı RhB-G’nin pik yoğunluğu GO’nun pik yoğunluğundan daha zayıf olduğu ifade edilmiştir. RhB-G kağıdın elektriksel iletkenliği 287 Sm⁻¹ olarak hesaplanmış ve GO’nun başarılı bir şekilde indirgenliği tespit edilmiştir (Tang *et al.* 2012).



Şekil 2.16. (a) GO, RhB, U-G ve RhB-G’nin TGA eğrileri (b) GO (sol) ve RhB-G (sağ) C 1s XPS spektrumları (Tang *et al.* 2012)

Grubumuz tarafından yapılan çalışmada, Hummers yöntemiyle sentezlenen 40 mL 1,0 mgmL⁻¹ GO dispersiyonuna 40 mL koloidal gümüş nanopartikül (AgNPs) süspansiyonu ve 25 mL 1,0 mM metilen mavisi (MB) çözeltisi ilave edilmiş ve 1 saat boyunca sonikasyon işlemine tabi tutulan GO/MB/AgNPs kompozit çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit çözelti vakum filtrasyon yöntemi ile süzildikten sonra destile su ile yıkanmış ve ardından kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan GO/MB/AgNPs kompozit kağıt membrandan ayrıldıktan sonra HI çözeltisi içerisinde 1 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilerek indirgenmesi sağlanmıştır. rGO/MB/AgNPs

kompozit kağıt destile su ve etanol içerisinde temizlendikten sonra kurutulmuş rGO/MB/AgNPs kompozit kağıt elektrot, üç elektrotlu hücrede 100 mM fosfat tampon çözeltisi (PBS) (pH: 9,0) içerisinde -400 mV ile 600 mV potansiyel aralığında elektropolimerizasyon işlemi uygulanarak rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot hazırlanmıştır (Şekil 2.17) (Topçu *et al.* 2016).

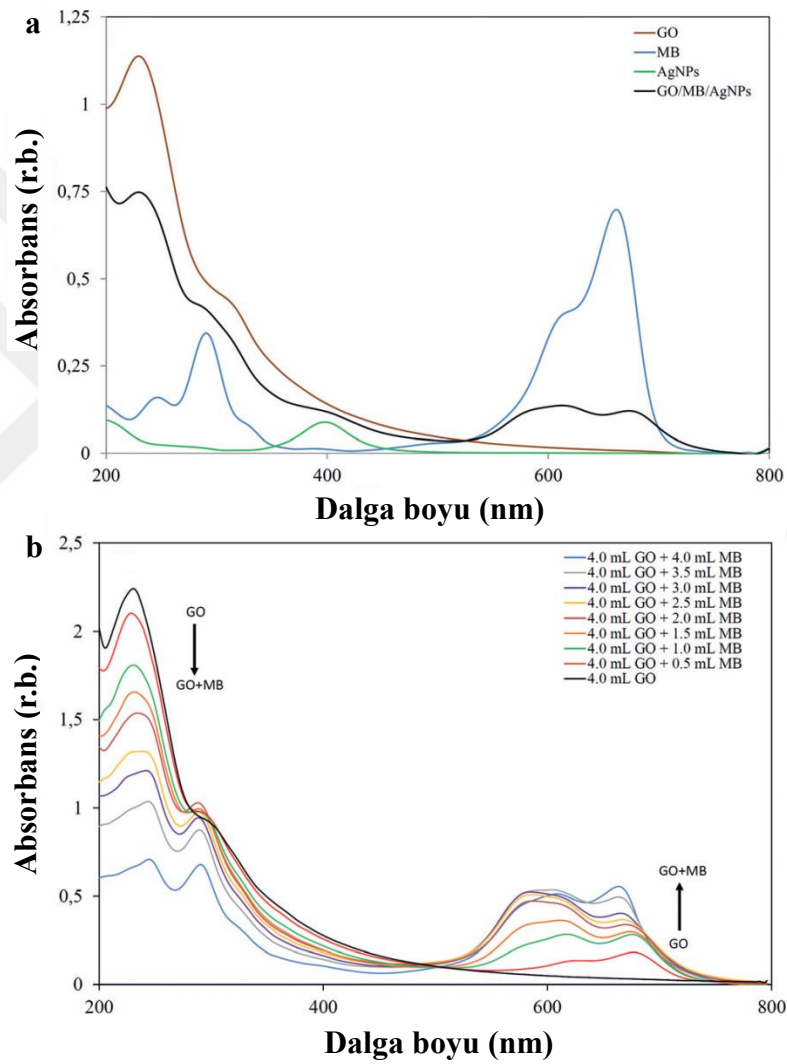


Şekil 2.17. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotların hazırlanma prosedürü (Topçu *et al.* 2016).

*Tarama hızı: 50 mVs⁻¹

GO dispersiyonu, AgNPs süspansiyonu, MB çözeltisi ve GO/MB/AgNPs kompozit karışımlarına ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 2.18.a'da gösterilmiştir. AgNPs'ye ait spektrum incelendiğinde nanopartiküllerin yüzey plazmon rezonansına karşılık gelen 395 nm dalga boyunda bir absorpsiyon pikinin olduğu rapor edilmiştir (Solomon *et al.* 2007). GO'ya ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 300 nm'de oluşan absorpsiyon bandının GO yapısının karbonil gruplarından kaynaklanan n- π^* geçişine karşılık geldiği, 233 nm dalga boyunda oluşan pikin ise aromatik C-C bağlarının π - π^* geçişinden kaynaklandığı rapor edilmiştir (Alanyalıoğlu *et al.* 2012). MB molekülüne ait spektrumda ise 665 ve 295 nm dalga boyunda var olan iki temel

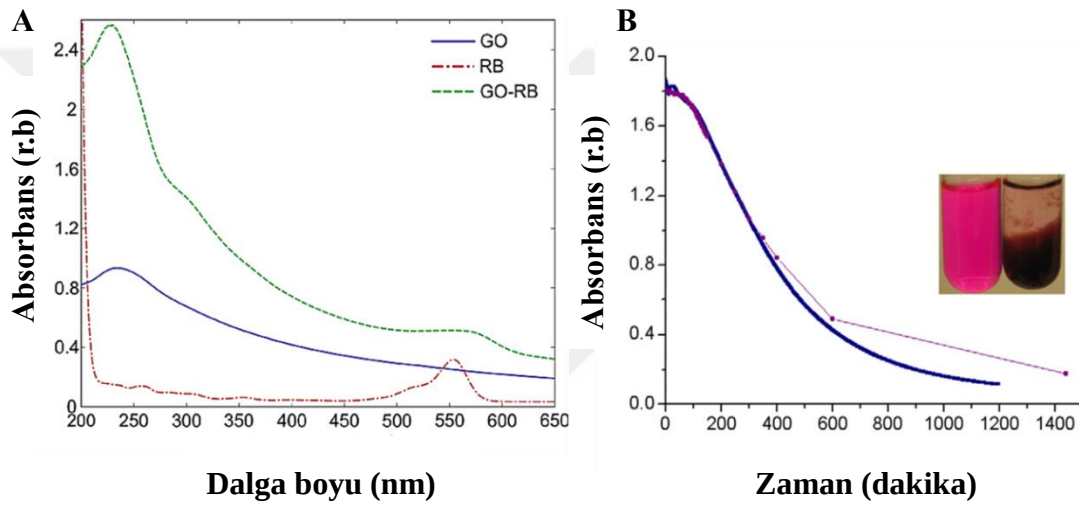
pikin MB'nin karakteristik monomer absorpsiyon pikleri olduğu rapor edilmiştir (Erçarıkçı *et al.* 2014). Aynı zamanda 615 ve 249 nm dalga boyunda oluşan omuz piklerinin ise H-agregasyonuna ve dimer oluşumuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. GO/MB/AgNPs kompozit dispersiyonuna ait spektrumunda da GO, AgNPs ve MB'nin pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür (Topçu *et al.* 2016).



Şekil 2.18. (a) GO dispersiyonu, AgNPs süspansiyonu, MB çözeltisi ve GO/MB/AgNPs kompozit karışımlarına ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları (b) GO ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$)/MB'nin ($0,1 \text{ mM}$) farklı oranlarına sahip dispersiyonlara ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları (Topçu *et al.* 2016)

Optimum kompozit oranını belirlemek amacıyla yapılan UV-görünür bölge absorpsiyon çalışmaları $4,0 \text{ mL } 1,0 \text{ mgmL}^{-1}$ GO dispersiyonuna $0,1 \text{ mM}$ MB çözeltisinden farklı

hacimlerde ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.18.b). GO dispersiyonu üzerine MB çözeltisi ilave edildiğinde 233 nm'deki GO'nun pik şiddetinin küçüldüğü ve 665 nm'deki MB'nin pik şiddetinin arttığı ifade edilmiştir. GO dispersiyonu üzerine 2,5 mL MB çözeltisi ilave edilmesiyle GO absorpsiyon pikinde bir azalış olduğu, MB'nin 575 nm'de H-agregasyonuna bağlı olan pikin kararlı absorbans değeri gösterdiği ve 665 nm'de ise monomer pikinde bir artışın olduğu ifade edilmiştir (Topçu *et al.* 2016).

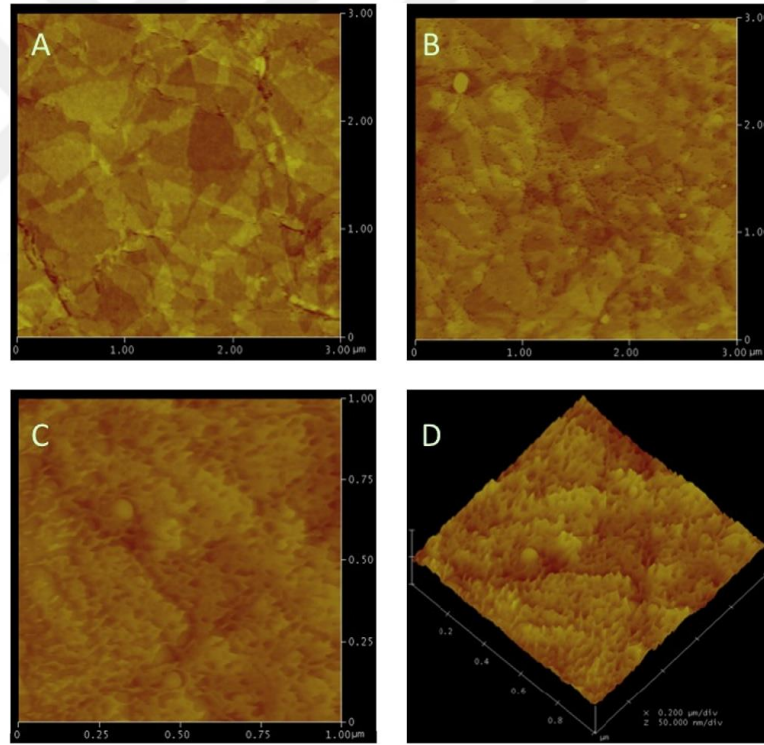


Şekil 2.19. (A) GO'nun, RhB'nin ve GO-RhB hibritin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu (B) GO yüzeyine RhB'nin adsorpsiyon eğrileri (Zhang *et al.* 2011)

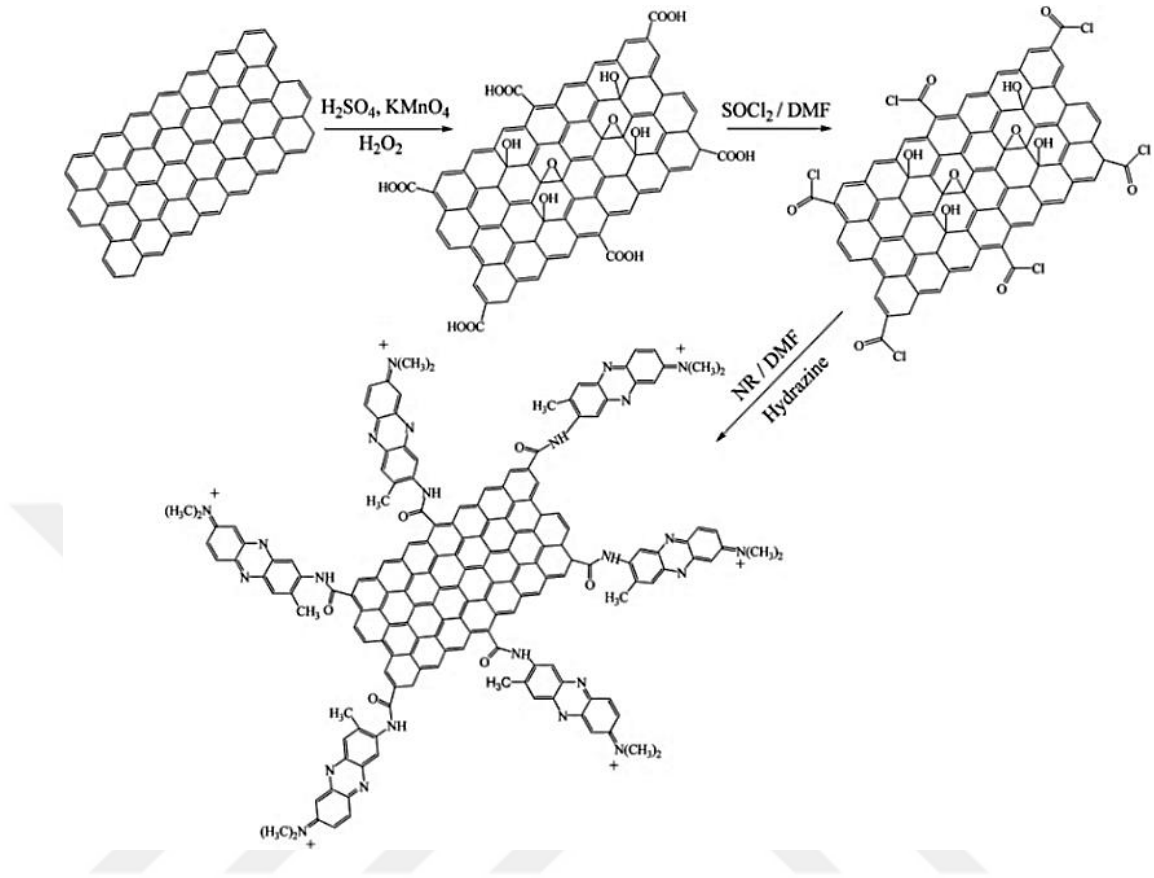
* İç şekil: RB ve GO-RhB hibrid çözeltileri

Yapılan diğer bir literatür çalışmasında ise GO film yüzeyine ilaç adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için RhB kullanılmıştır. Silikon bir yüzeye ince bir tabaka halinde GO biriktirilmiş ve bu elektrot RhB çözeltisi içerisinde 20 saat bekletilerek RhB yüklü GO filmi elde edilmiştir. Farklı pH'larda RhB'nin desorpsiyonu zamana bağlı olarak incelenmiş ve RhB'nin desorpsiyonunun pH'ya bağlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yüksek pH değerlerinde desorpsiyon oranının daha yüksek olduğu, pH 4,5 içerisinde difüzyon işleminin ve pH 7,4'de taşıma işleminin gerçekleştiği rapor edilmiştir. GO yüzeyine RhB'nin adsorpsiyon işlemini gösteren UV-görünür bölge spektrumu Şekil 2.19.A'da gösterilmiştir. Absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 229 nm'de GO yapısına ait, 554 nm'de ise RhB'ye ait piklerin olduğu belirtilmiştir. Bunun yanısıra

bu iki reaktifin etkileşmesi sonrasında GO pikinin 231 nm dalga boyuna kaydığı, RhB pikinin ise 556 nm dalga boyuna kaydığı (Şekil 2.19.A) ifade edilmiştir. GO film yüzeyine RhB'nin adsorpsiyon işlemi sırasında net bir renk değişimi olduğu ve adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide bulunan GO filmi üzerine yaklaşık %95'lik bir oranla RhB'nin adsorplandığı Şekil 2.19.B'de gösterilmiştir. RhB yüklü GO'nun yüzey topoğrafik yapısı AFM görüntüsü ile incelenmiştir (Şekil 2.20). GO-RhB'nin AFM görüntüsü incelendiğinde, kalınlığı 1-3 nm olarak ölçülmüş ve RhB'den dolayı porlu bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. Aşırı RhB yüklenerek alınan yüksek çözünürlüklü AFM görüntüsünde ise (Şekil 2.20.C ve D) çok fazla porlu yapının oluştuğunu ifade etmişlerdir (Zhang *et al.* 2011).



Şekil 2.20. (A) GO'nun (B) GO-RhB hibritin (C ve D) GO-RhB yüksek çözünürlüklü AFM görüntüsü (Zhang *et al.* 2011)

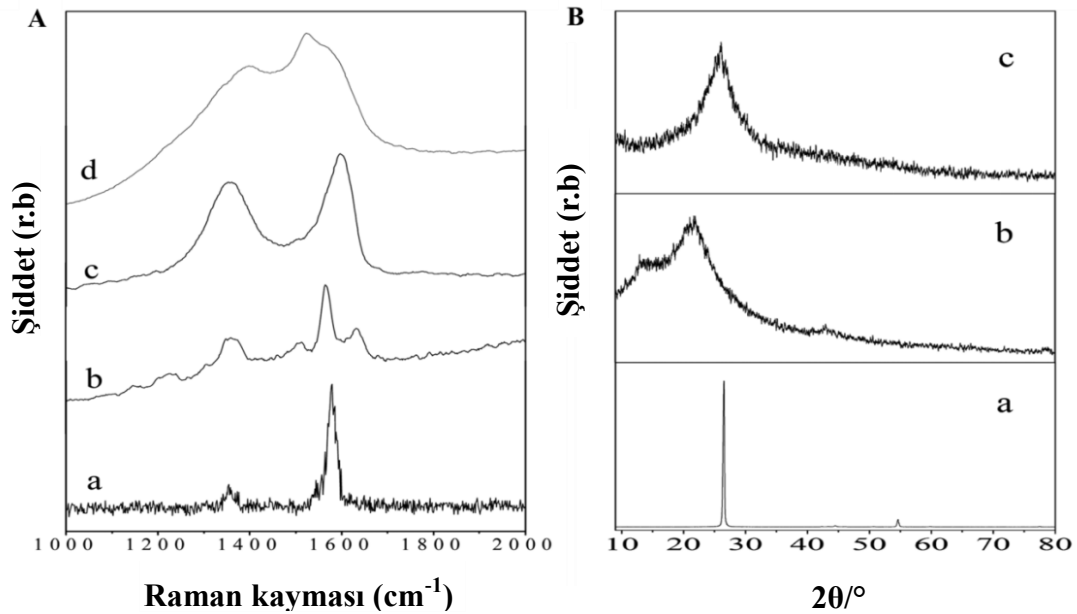


Şekil 2.21. NR-FGN sentezinin şematik gösterimi (Song *et al.* 2012)

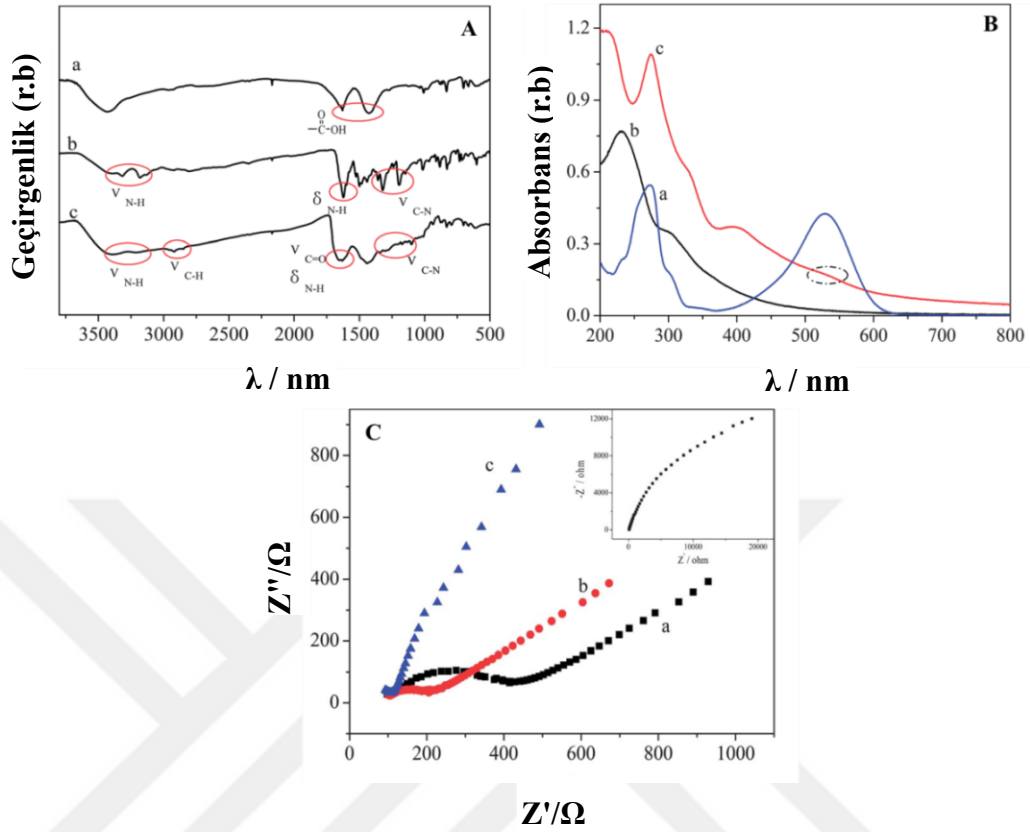
Bir diğer literatür çalışmasında fenazin boyar madde grubunda yer alan nötral kırmızı (NR) ve grafen ile kompozit elektrotlar hazırlanmıştır. Modifiye Hummers metoduyla sentezlenmiş GO (16 mg) dispersiyonu içerisine 25 mL tiyonil klorür ve 1 mL susuz DMF ilave edilerek 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiş ve dispersiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Dispersiyon çözeltisine eklenen hidrazinin GO'nun fonksiyonel gruplarını kimyasal indirgenme yoluyla uzaklaştırdığı ve hidrofilik özelliğini kısmen hidrofobik özelliğe dönüştürerek grafen yapısının elde edildiği ifade edilmiştir. Aynı zamanda dispersiyon çözeltisine eklenen tiyonil klorürün ise GO kenarlarında bulunan karboksilik asit gruplarını açıl klorür gruplarına dönüştürdüğü ve bu açıl klorür gruplarına NR'nin amino gruplarından bağlanarak NR-FGN kompozit yapısının oluştuğu Şekil 2.21'de gösterilmiştir (Song *et al.* 2012).

Hazırlanan kompozit elektrotların Raman spektrumları Şekil 2.22.A'da incelenmiştir.

Saf grafitin raman spektrumunda, yaklaşık 1356 cm^{-1} 'de çok zayıf D-bandının ve 1579 cm^{-1} 'de çok güçlü bir G-bandının olduğu rapor edilmiştir. Grafitte karbon nanolevhalar düzenli sp^2 karbon atomları içerdiğinden ve kenar kusurları ve düzensizliği çok az olduğundan D/G oranının 0,23 olduğu rapor edilmiştir. Grafit ve GO karşılaştırıldığında, GO'nun G-bandının daha yüksek frekansta bulunduğu ifade edilmiştir (1600 cm^{-1} ve 1579 cm^{-1}). Grafen yüzeyine NR'nin bağlanmasıyla düzenli karbon yapısının; kusurlu ve düzensiz karbon yapısına dönüştüğü ve D/G oranının arttığı belirlenmiştir. GO ve NR-FGN'nin D/G oranları sırasıyla 0,81 ile 0,88 olarak hesaplanmıştır. XRD analizi neticesinde ise grafit için 2θ değeri $26,45^\circ$ olan şiddetli ve keskin kırınım pikinin olduğu ifade edilmiştir (Şekil 2.22.B). Kimyasal oksidasyon işleminden sonra GO pikinin 2θ değerinin $13,13^\circ$ 'ye kaydığı ve oksidasyon sırasında oluşan fonksiyonel gruplardan dolayı GO'nun düzlemler arası d mesafesinin grafitten daha büyük olduğu tespit edilmiştir. GO'nun kimyasal indirgenmesi ve yapıya NR'nin bağlanmasından sonra 2θ değeri $13,13^\circ$ olan pik kaybolduğu ve grafitte benzer geniş bir pikin olduğu rapor edilmiştir (Song *et al.* 2012).



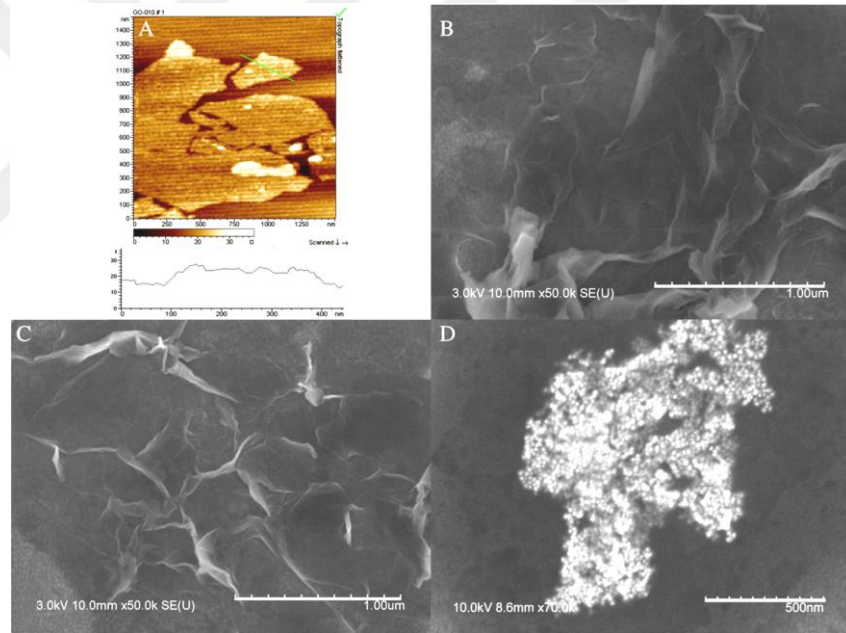
Şekil 2.22. (A) (a) Grafitin (b) NR'nin (c) GO'nun ve (d) NR-FGN'nin Raman spektrumları (B) (a) grafitin (b) GO'nun ve (c) NR-FGN'nin XRD spektrumları (Song *et al.* 2012)



Şekil 2.23. (A) (a) GO'nun (b) NR'nin (c) NR-FGN'nin FTIR spektrumları (B) (a) NR'nin (b) GO'nun (c) NR-FGN'nin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu (C) 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$ ve 100 mM KCl çözeltisinde (a) GCE, (b) NR-FGN-GCE ve (c) GO-GCE'nin elektrokimyasal impedans spektrumları (Song *et al.* 2012)

Şekil 2.23.A'da FTIR spektrumu incelendiğinde, GO'ya ait 3430 cm^{-1} 'de oluşan pikin, serbest ya da bağlı hidroksil gruplarının varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir. Aynı zamanda GO nanolevhaların kenarlarına bağlı olan karboksi ($\text{C}=\text{O}$ 1630 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ 1427 cm^{-1}), epoksi ($\text{C}=\text{O}$ 1270 cm^{-1}) ve alkoksi ($\text{C}=\text{O}$ 1120 cm^{-1}) gruplarının bulunduğu tespit edilmiştir. NR-FGN kompozitine ait FTIR spektrumu incelendiğinde 1650 cm^{-1} 'de oluşan pikin asit amitten kaynaklandığı belirtilmiş, ayrıca $\text{C}=\text{O}$ gerilme ve $\text{N}-\text{H}$ eğilme titreşimlerinin varlığından bahsedilmiştir. Ayrıca 3395 ve 3196 cm^{-1} 'de bulunan piklerinde amitten kaynaklanan $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimine ait olduğu rapor edilmiştir. Şekil 2.23.B'de absorpsiyon spektrumları incelendiğinde GO'ya ait 231 nm 'de oluşan maksimum absorpsiyon pikinin aromatik $\text{C}=\text{C}$ bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklandığı, 300 nm 'de oluşan zayıf absorpsiyon pikinin ise $\text{C}=\text{O}$ bağlarından kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık geldiği rapor edilmiştir. Şekil 2.23.B.c'de

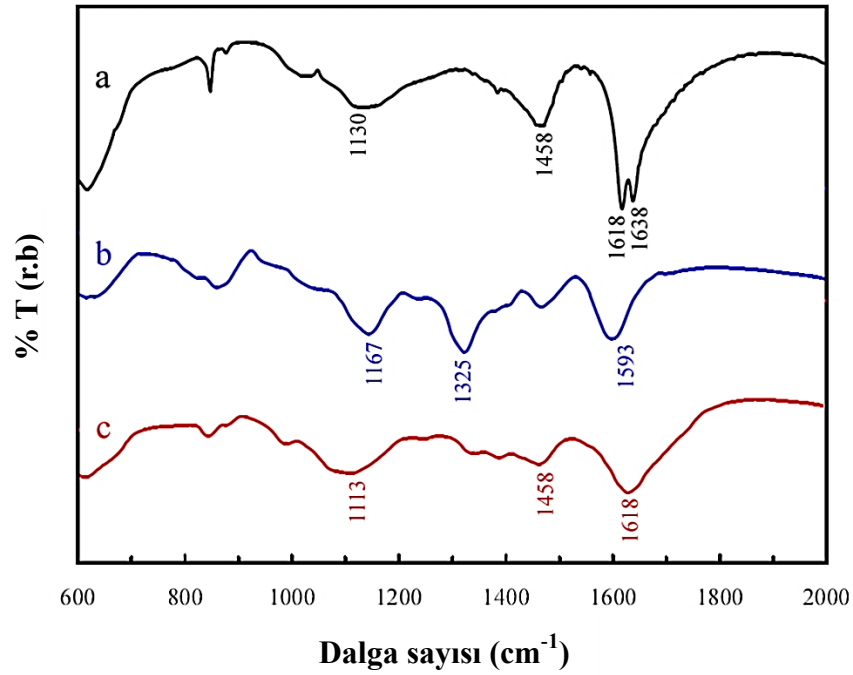
gösterilen NR-FGN kompozitine ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde ise 231 nm’de oluşan pikin 275 nm’ye kaydığını ve tüm spektrumda absorbans artışının görüldüğü ifade edilmiştir. Şekil 2.23.B.a’da ise NR’ye ait 529 nm’de geniş absorpsiyon piki gözlemlenirken NR-FGN’de bu pikin kaybolduğu rapor edilmiştir. Yine bu çalışmada camısı karbon elektrot (GCE) yüzeyine GO’nun ve mükemmel elektrik iletkenliği olan NR-FGN’nin yüklenmesiyle elektrokimyasal impedans spektrumları Şekil 2.23.C’de gösterilmiştir. Yük transfer direnci (R_{ct}), yarım daire çapının ölçülmesiyle elde edilmektedir. a, b ve c’nin yarım daire çapları karşılaştırılarak yük transfer dirençlerinin GO/GCE>GCE>NR-FGN/GCE şeklinde sıralandığı belirlenmiştir (Song *et al.* 2012).



Şekil 2.24. (A) GO’nun AFM görüntüsü (B) GO’nun (C) GO-Thi’nin (D) GO-Thi-Au nanokompozitin SEM görüntüsü (Kong *et al.* 2012)

Diğer bir boyar madde çalışmasında, destek malzemesi olarak tiyonin (Thi) ile GO fonksiyonelleştirilip, altın nanopartiküllerin (AuNP) yüklenmesi ile nanokompozit çözeltiler elde edilmiştir. GCE üzerinde elde edilen nanokompozitler glikozun oksidasyonuna karşı oldukça elektrokatalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. GO’nun kalınlığının yaklaşık 0,8-1,0 nm arasında olduğu ve tek katmanlı GO’nun

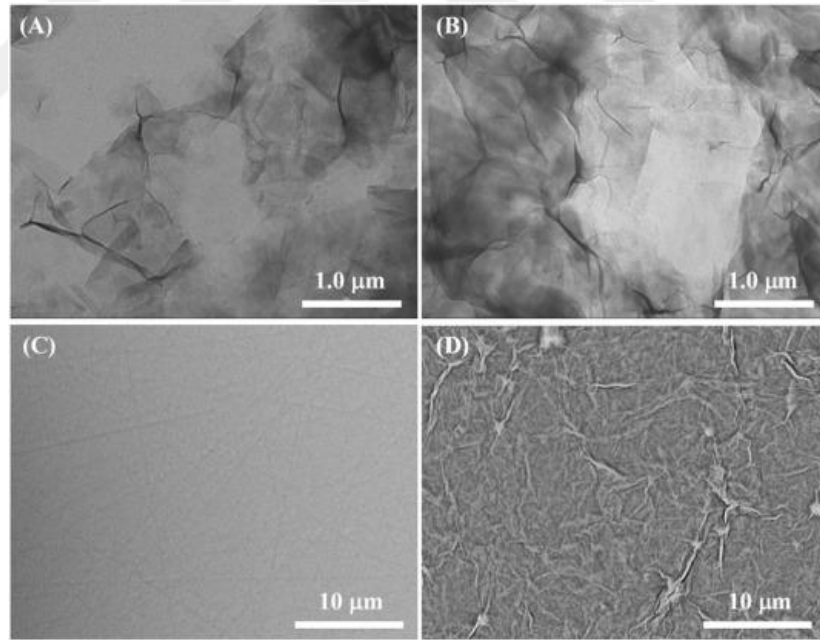
birkaç mikrometre boyutunda olduğu AFM görüntüsünde belirtilmiştir (Şekil 2.24.A). Karakteristik özelliğinden dolayı GO'nun yüzeyinin kıvrımlı olduğu, yapıya Thi'nin bağlanmasıyla GO'nun yapısında çok fazla değişikliğin olmadığı ve GO-Thi kompozit yüzeyine AuNP'lerin yoğun bir şekilde dağıldığı gösterilmiştir (Şekil 2.24.B, C ve D) (Kong *et al.* 2012).



Şekil 2.25. (a) GO'nun (b) MB'nin (c) GO-MB nanoyapının FTIR spektrumları (Zhang *et al.* 2016)

Zhang ve grubu tarafından, 100 μM MB ve 10 mgmL^{-1} GO içeren kompozit çözelti damlatma-kurutma yöntemiyle GCE üzerine modifiye edilmiştir. GO-MB hibrit elektrot yapısında bulunan GO'nun indirgenmesi için, modifiye elektrot 10 mM PBS'ye (pH: 7,40) daldırılmış, 0,60 V ile -1,5 V potansiyelleri arasında 10 döngü alınmıştır. Bu şekilde elde edilen ERGO-MB/GCE hibrit film elektrot, hidrojen peroksitin (H_2O_2) amperometrik belirlenmesinde kullanılmıştır. GO, MB, GO-MB'nin yapısal karakterizasyonu için FTIR spektrumları kullanılmıştır (Şekil 2.25). GO'nun FTIR spektrumunda, 1638 cm^{-1} , 1618 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} ve 1130 cm^{-1} değerlerinde (C=O, C=C, CH_2 ve C-O) titreşimlerine karşılık gelen piklerin olduğu görülmektedir. Burada

grafitin başarılı bir şekilde oksidasyonunun gerçekleştiği ve GO yüzeyinde birçok hidrofilik grupların oluştuğu belirtilmiştir (Şekil 2.25.a). MB'nin FTIR spektrumunda, 1593 cm^{-1} 'de halka gerilmesi, 1325 cm^{-1} 'de C-N grubuna ait simetrik gerilme ve C-C grubuna ait 1167 cm^{-1} 'de titreşim gerilmesinin gözlemlendiği rapor edilmiştir (Şekil 2.25.b). GO-MB hibrit ile GO'nun FTIR spektrumları kıyaslandığında belirgin bir değişimin olduğu ifade edilmiştir (Şekil 2.25.c). GO ve GO-MB hibritin yapılarına ait TEM görüntüleri incelendiğinde GO'nun PBS'de (pH: 7,4) GO tabakaları halinde tek tek dağıldığı, GO yüzeyine adsorbe edilen MB ile yapıda fazla bir değişimin gözlenmediği belirtilmiştir (Şekil 2.26.A-B). ERGO-MB hibrit kompozit film yüzeyi ve boş GCE yüzeyinin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında ince kıvrımlar halinde kağıda benzer yapı oluşturduğu rapor edilmiştir. ERGO-MB hibridin, boş GCE yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı Şekil 2.26.C ve D'de gösterilmiştir (Zhang *et al.* 2016).

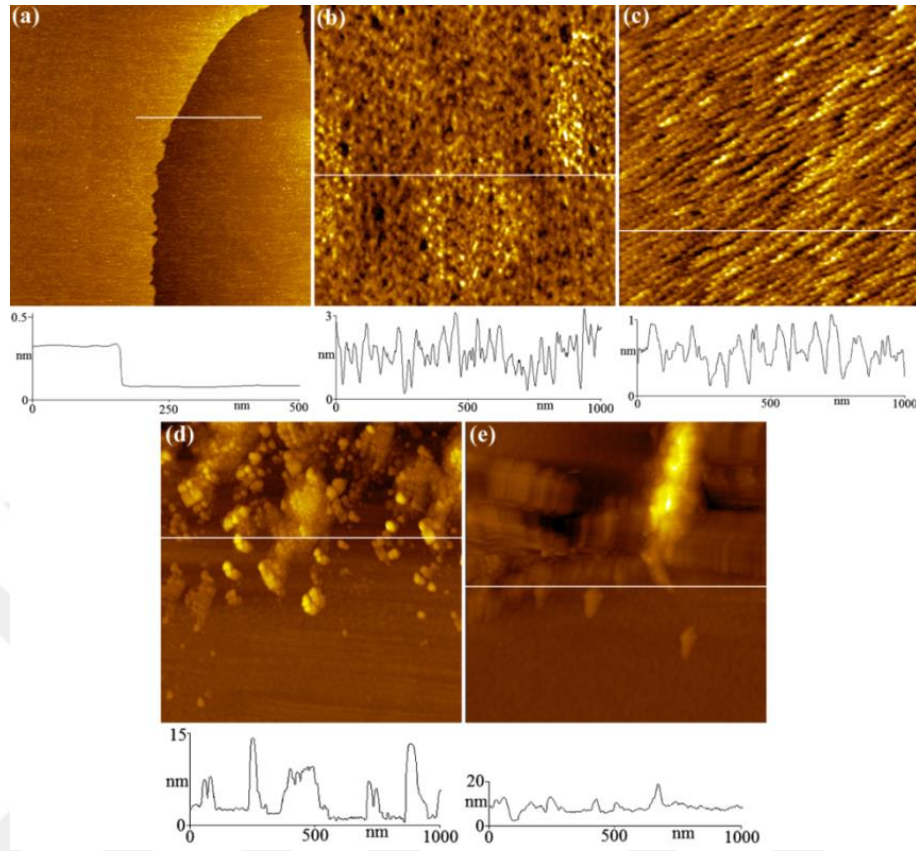


Şekil 2.26. (A) GO'nun (B) GO-MB'nin TEM görüntüsü (C) GCE'nin (D) ERGO-MB'nin SEM görüntüsü (Zhang *et al.* 2016).

Grubumuz tarafından grafen/boyarmadde nanokompozit ince filmler MB'nin elektropolimerizasyonu ile hazırlandı. Poli(MB)/grafen nanokompozit yapılarının oluşumu MB'nin elektropolimerizasyon ortamına $20\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ grafen levhaları (GS)

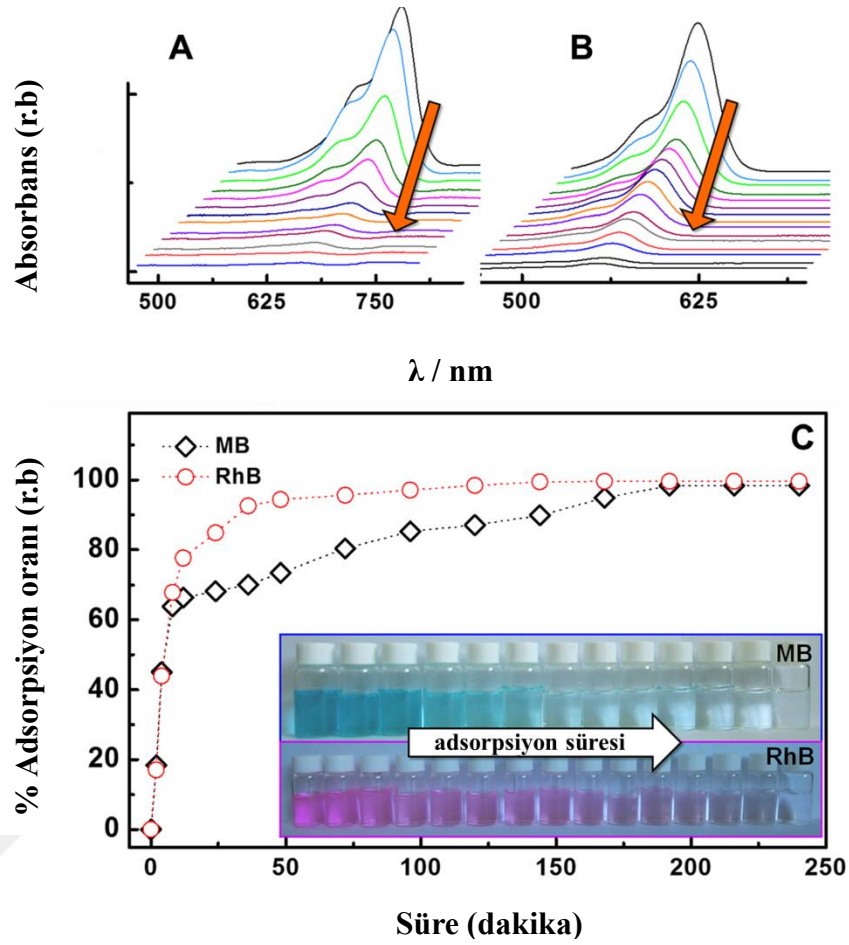
içeren 2,5 mM SDS süspansiyonu veya $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ GO dispersiyonu katkılanmasıyla gerçekleştirilmiştir. MB'nin elektropolimerizasyonu için pH 9,0 olan 100 mM borat tampon çözeltisi kullanılmıştır ve 0,1 mM MB içeren 100 mM borat tampon çözeltisi (pH: 9,0) içerisinde polikristal Au elektrot üzerinde, MB'nin elektropolimerizasyonu için ardışık voltamogramların alınmasıyla gerçekleştiği rapor edilmiştir (Kaplan *et al.* 2010; Liu and Mu 1999). Poli(MB)/GS nanokompozit filmler morfolojik yapıları Au(111) yüzeyi üzerinde STM tekniği kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2.27'de sunulmuştur. STM sonuçları değerlendirildiğinde, Au(111) yüzeyinin atomik seviyede pürüzsüz bir yüzeye sahiptir ve bu yüzeyin RMS (root mean square roughness) değeri 0,11 nm olarak hesaplanmıştır. Poli(MB)'nin morfolojik yapısının hem uygulanan elektrooksidasyon potansiyeline, hem de potansiyodinamik tarama sayısına bağlı olarak farklılık gösterdiği rapor edilmiştir (Kaplan *et al.* 2010). Poli(MB)'nin STM görüntüsü çıplak Au(111) yüzeyi ile kıyaslanırsa Au(111) yüzeyinin tamamen yarı düzenli polimerik filmle kaplandığını ve bu elektrot yüzeyinde polimerik nanopartiküllerin olduğu ve nanopartiküllerin yüksekliklerinin 3 nm çaplarının ise yaklaşık 25 nm olduğu rapor edilmiştir (Erçarıkçı *et al.* 2014).

MB'nin elektropolimerizasyonu SDS (sodyum dodesil sülfat) varlığında yapıldığında ise RMS değerinin 1,86'dan 0,71'e düştüğü ve daha düzenli bir film olduğu Şekil 2.27.c'de gösterilmiştir. Poli(MB)/GS nanokompozit ince filmi incelendiğinde, Şekil 2.27.d'de düzenli ve düzensiz bölgelerin varlığından bahsedilmiştir. Düzenli bölgelerin poli(MB)/SDS yüzeyi ile ilişkili olduğu, düzensiz kısımları ise elektropolimerizasyon sürecinde poli(MB) filmine katılan büyük grafen tabakalarıyla ilişkili olabileceği ifade edilmiştir. Yine bu görüntüde düz kısımların poli(MB) filmiyle ilişkili olduğu ve pürüzlü kısımların ise poli(MB) filminin oluşumu esnasında yapıya katılan GO ile ilişkili olabileceği ifade edilmiştir. Poli(MB)/GO ve poli(MB)/GS nanokompozit filmleri kıyaslandığında poli(MB)/GO filminin poli(MB)/GS filminden daha pürüzlü bir yapıya sahip olduğu ifade edilmiştir. Bunun sonucunda poli(MB)/GS film yüzey alanı poli(MB)/GO filminin yüzey alanı ile karşılaştırıldığında poli(MB)/GO filminin daha iyi bir elektrokimyasal tepki gösterdiği ifade edilmiştir (Erçarıkçı *et al.* 2014).



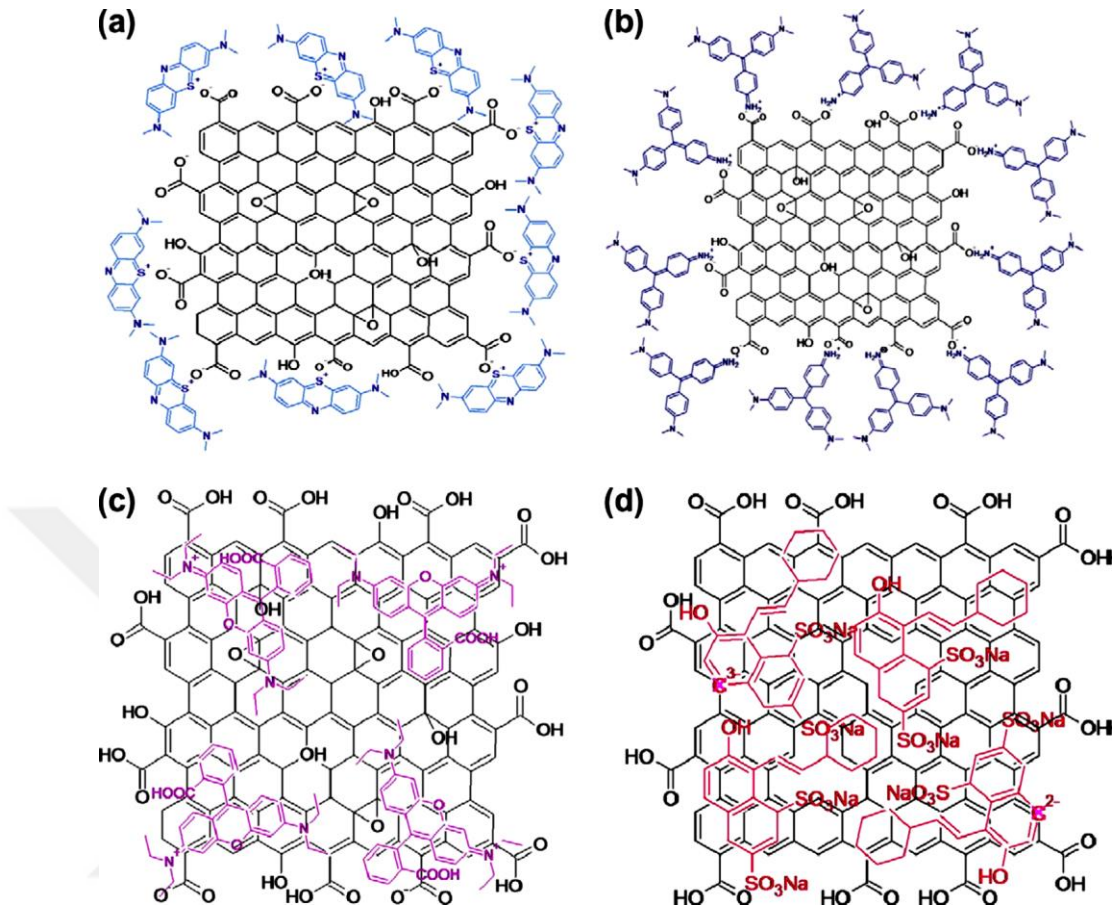
Şekil 2.27. (a) Au(111) yüzeyi (b) poli(MB) (c) poli(MB)/SDS (d) poli(MB)/GS (e) poli(MB)/GO ince filmlerinin Au(111) elektrot üzerinde alınmış STM görüntüleri (Erçarıkçı *et al.* 2014)

Diğer bir boyar madde çalışmasında, modifiye Hummers yöntemiyle hazırlanmış GO çözeltisine polietilenimin (PEI) ilave edilerek sonikasyon işlemi uygulanmadan bir kaç saniye bekletilerek GO/PEI hidrojelieri hazırlanmıştır. Hazırlanan GO/PEI kompozit yapısı kullanılarak MB ve RhB'nin giderimi çalışılmıştır. Farklı zaman aralıklarında toplanan numunelerde kalan boya konsantrasyonunu belirlemek için 662 nm (Şekil 2.28.A için MB) ve 554 nm'de (Şekil 2.28.B için RhB) absorbans ölçümleri yapılmıştır. Uzaklaştırılan boya oranı $K = (A_0 - A_T) / A_0 \times 100\%$ denklemiyle hesaplanmıştır. MB ve RhB'nin her ikisi için uzaklaştırılan boya oranına karşı zaman grafikleri Şekil 2.28.C'de verilmiştir. Uzaklaştırılan boya oranı 4 saat içerisinde MB ve RhB'nin her ikisi için yaklaşık %100'e ulaştığı ifade edilmiştir (Guo *et al.* 2015).



Şekil 2.28. GO/PEI kompoziti ile boya adsorpsiyon deneyleri için farklı zaman aralıklarında toplanan süpernatant sıvılar için (a) MB'nin (b) RhB'nin absorpsiyon spektrumları (c) MB ve RhB için uzaklaştırın boya oranına karşı zaman grafikleri (Guo *et al.* 2015)

Yapılan diğer bir literatür çalışmasında pul pul dağılmış grafen oksit (EGO) ve rGO'nun sulu çözeltilerinde, MB, metilen menekşe (MV), RhB ve portakal G (OG) gibi çeşitli boyar maddelerin adsorpsiyonları araştırılmıştır. Tek tabaka grafitin taban ve kenar düzlemlerine oksijenli fonksiyonel grupların bağlanmasıyla EGO'nun oluştuğu rapor edilmiştir. EGO'nun sulu çözeltileri yüksek negatif yük yoğunluğu nedeniyle katyonik boyar maddeler için etkili adsorpsiyona yardımcı olduğu, adsorpsiyonun anyonik boyar maddeler için ihmal edildiği ifade edilmiştir. Yüksek yüzey alanı ve yüksek negatif yüke sahip olmayan rGO'nun, anyonik boyar maddeler için iyi bir adsorban olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir (Ramesha *et al.* 2011).



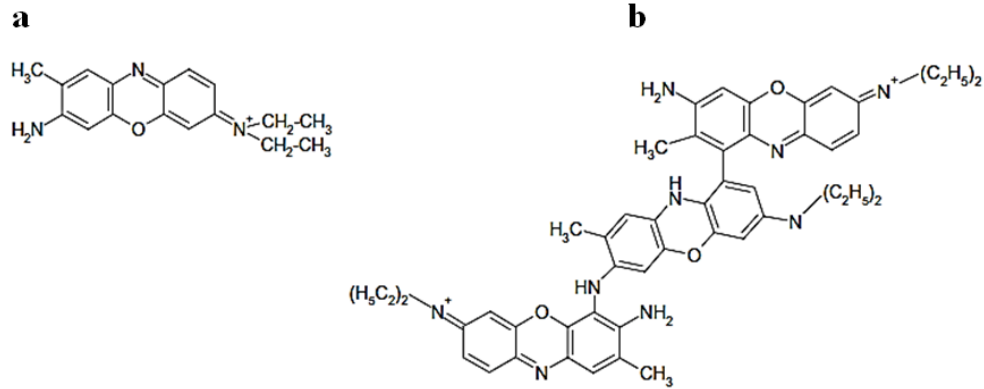
Şekil 2.29. (a) EGO/MB (b) EGO/MV (c) EGO/RhB (d) rGO/OG etkileşimlerinin şematik gösterimi (Ramesha *et al.* 2011)

MB, MV, RhB ve OG gibi anodik ve katodik boyar maddelerin, EGO ve rGO'nun sulu çözeltileri ile etkileşime girmesi Şekil 2.29'da gösterilmiştir. EGO/RhB kompozitinde hem zayıf van der Waals etkileşiminin, hemde elektrostatik etkileşimin olduğu, OG ve rGO arasında yalnızca van der Waals etkileşiminin olduğu ifade edilmiştir. EGO/MB, EGO/MV kompozitlerinde ise elektrostatik etkileşimlerin olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.29.a ve b) (Ramesha *et al.* 2011).

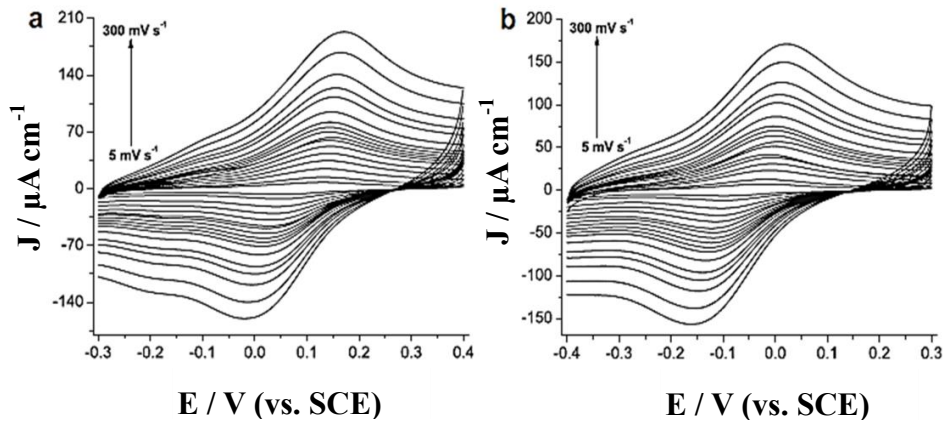
Brett ve grubu tarafından, GCE üzerinde fenoksazin boyar madde grubuna ait brilliant kresil mavisinin (BCB) polimerizasyonu ile elde edilen poli(BCB) (PBCB) film hidrojen peroksitin (H_2O_2) amperometrik belirlenmesinde kullanılmıştır. BCB'nin GCE yüzeyine polimerizasyonu 0,1 mM BCB içeren 100 mM KNO_3 ile 100 mM PBS (pH: 7,0) içerisinde 50 mVs^{-1} tarama hızında 0,6 V ile 1,0 V potansiyelleri arasında 30 döngü

ile gerçekleştirilmiştir. BCB'nin 0,10, 0,25 ve 0,50 mM olmak üzere üç farklı monomer konsantrasyonu kullanılarak polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Monomer konsantrasyonu azaldıkça polimer filmin büyümesinin daha iyi olduğu ifade edilmiştir. BCB'nin yapısı ve trimer formunun kimyasal yapısı Şekil 2.30'da gösterilmiştir (Ghica *et al.* 2009).

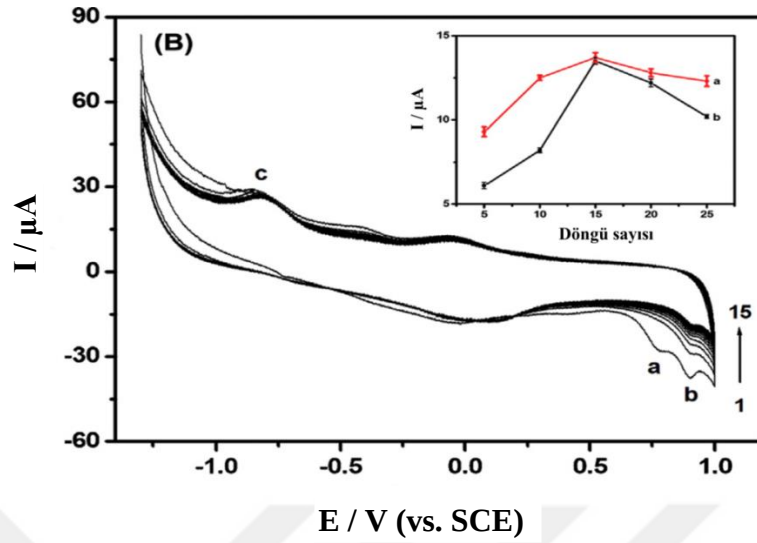
PBCB modifiye elektrotun pH 4,1 asetat tamponu ve pH 7,0 PBS'de farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlar Şekil 2.31.a ve b'de gösterilmiştir. Hazırlanan polimerik filmin asidik ve nötral ortamlarda elektroaktif olduğu belirtilmiştir (Ghica *et al.* 2009).



Şekil 2.30. (a) BCB'nin (b) trimer formunun kimyasal yapısı (Ghica *et al.* 2009).



Şekil 2.31. PBCB modifiye elektrotların (a) asetat tamponu (pH: 4,1) (b) fosfat tamponu (pH: 7,0) içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları (Ghica *et al.* 2009)



Şekil 2.32. 5 ile 25 döngü arasında GO/MWCNTs/GCE üzerinde RhB'nin elektropolimerizasyonuna ait voltamogramları (Zhu *et al.* 2016)

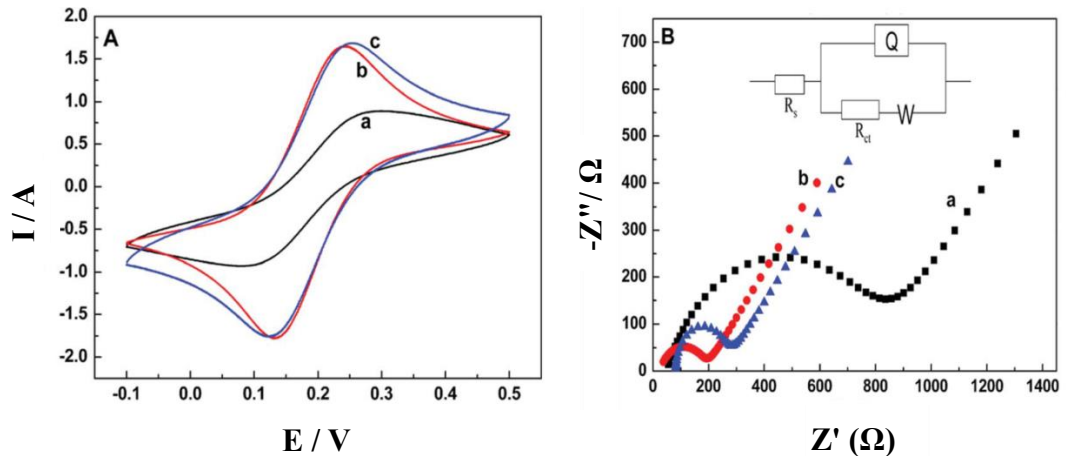
*İç şekil: 50 μM 2,4,6-TCP ve 50 μM PCP ait kalibrasyon grafikleri

Yuan ve grubu tarafından yapılan çalışmada, GO Hummers yöntemi ile hazırlanmıştır. MWCNTs ise 24 saat boyunca 100°C 'de seyreltik HNO_3 (%30) içerisinde geri akış ile hazırlanmıştır. Elde edilen MWCNTs karışımı saf su ile pH'sı 7,0 olana kadar yıkanma işlemi ve ardından kurutma işlemi gerçekleştirilerek hazırlanmıştır. Daha sonra kurutulan saf MWCNT'den 0,5 mg alınarak ultrasonik banyoda sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Bu işlemin ardından MWCNT çözeltisine $0,5 \text{ mgmL}^{-1}$ GO ilave edilerek ultrasonik banyoda 5 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen GO/MWCNTs vakum ortamında (60°C) kurutulmuş ve daha sonra su içerisinde dispersiyonu hazırlanmıştır. 5 μL GO/MWCNTs ($0,5 \text{ mgmL}^{-1}$) dispersiyonu temiz GCE yüzeyine damlatılarak ve daha sonra kurutularak GO/MWCNTs/GCE kompozit ince film hazırlanmıştır. GO/MWCNTs/GCE kompozit film üzerinde RhB'nin elektrokimyasal polimerizasyonu ile hazırlanan kompozit elektrot ise 2,4,6-triklorofenol (TCP) ve pentaklorofenol'ün (PCP) eşzamanlı belirlenmesi için kullanılmıştır. RhB'nin polimerizasyonu 15 μM RhB içeren PBS (pH: 5,0) içerisinde -1,3 V ile +1,0 V potansiyelleri arasında 100 mVs^{-1} tarama hızında 15 döngü uygulanarak gerçekleştirilmiştir. İlk çevrimde, RhB oksidasyonuna ait +0,782 V (a piki) ve +0,898 V'da (b piki) olmak üzere iki anodik pikin oluştuğu ve -0,848 V'da ise (c piki) katodik bir pikin oluştuğu gösterilmiştir (Şekil 2.32). İkinci çevrimden sonra piklerin kaybolduğu ifade edilmiştir. Anodik ve katodik

pik akımlarının 15. döngüden sonra sabit kaldığı belirtilmiştir. Döngü sayısına bağlı olarak GO/MWCNTs/GCE'nin performansı Şekil 2.32'de iç şekil olarak gösterilmiştir. Elde edilen grafik incelendiğinde 1 ile 15. döngü arasında pik akımlarının artış gösterdiği, 15 ile 25. döngüden sonra ise pik akımının düştüğü belirlenmiştir (Zhu *et al.* 2016).

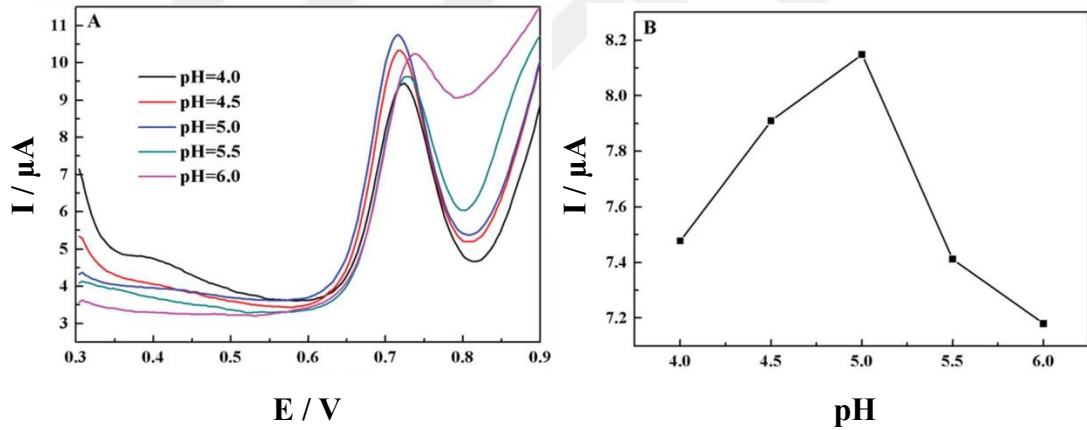
Ma ve arkadaşları tarafından, polianilin-GO (GO-PANI) nanokompoziti GO varlığında anilinin polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. GO-PANI elektrokimyasal indirgenme yöntemi kullanılarak G-PANI nanokompozitine indirgendiği rapor edilmiştir. Aynı boyutta Au nanopartikülleri (12 nm) ince bir tabaka şeklinde G-PANI yüzeyine kaplanarak hazırlanmış olan Au-G-PANI nanokompoziti GCE yüzeyine modifiye edilerek NO_2^- 'nin elektrokimyasal dedeksiyonu için hazırlanmıştır. Au-G-PANI/GCE, 0,1-200 μmolL^{-1} aralığındaki NO_2^- konsantrasyonuna lineer cevap verdiği ve dedeksiyon limitinin 0,01 μmolL^{-1} olduğu hesaplanmıştır (Ma *et al.* 2014).

Şekil 2.33.A'da 5 mmolL^{-1} $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0,1 molL^{-1} KCl çözeltisinde boş GCE, G-PANI/GCE ve Au-G-PANI/GCE elektrotlara ait voltamogramlar gösterilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde G-PANI/GCE ve Au-G-PANI/GCE elektrotların boş GCE'ye göre elektroaktivitelerinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebinin ise, yüzey alanlarının büyük olması, elektron transfer hızlarının ve iletkenliklerinin fazla olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Şekil 2.33.B'de farklı elektrotlara ait Nyquist grafikleri gösterilmiştir. Boş GCE'ye ait Nyquist grafiği incelendiğinde R_{ct} değerinin 690,2 Ω olduğu ve büyük yük transfer direncinin elektrot/çözelti arayüzeyinde yavaş şarj aktarım hızını temsil ettiği ifade edilmiştir. GCE yüzeyi G-PANI ile modifiye edildikten sonra R_{ct} değerinin 166,8 Ω 'a düştüğü belirlenmiştir. Bunun sebebi olarak modifikasyon sonrası mükemmel bir elektriksel iletken malzemenin elde edildiği ve elektron transfer hızının artması gösterilmiştir. Au-G-PANI/GCE'nin (R_{ct} : 270,2 Ω), G-PANI'ye göre daha büyük yük transfer direncine sahip olduğu, bunun nedeninin ise elektrot yüzeyine Au nanopartiküllerinin bağlanması ile ferrosiyanür iyonlarının taşınması için blokaj tabakası meydana getirildiği rapor edilmiştir (Ma *et al.* 2014).



Şekil 2.33. (A) 5 mmolL⁻¹ [Fe(CN)₆]^{3-/4} içeren 0,1 molL⁻¹ KCl'de (a) GCE (b) G-PANI/GCE (c) Au-G-PANI/GCE'ye ait voltamogramlar (B) 5 mmol L⁻¹ [Fe(CN)₆]^{3-/4} içeren 0,1 molL⁻¹ KCl çözeltisinde (a) GCE (b) G-PANI/GCE (c) Au-G-PANI/GCE'ye ait Nyquist eğrileri (Ma *et al.* 2014)

*İç şekil: Randles eşdeğer devre

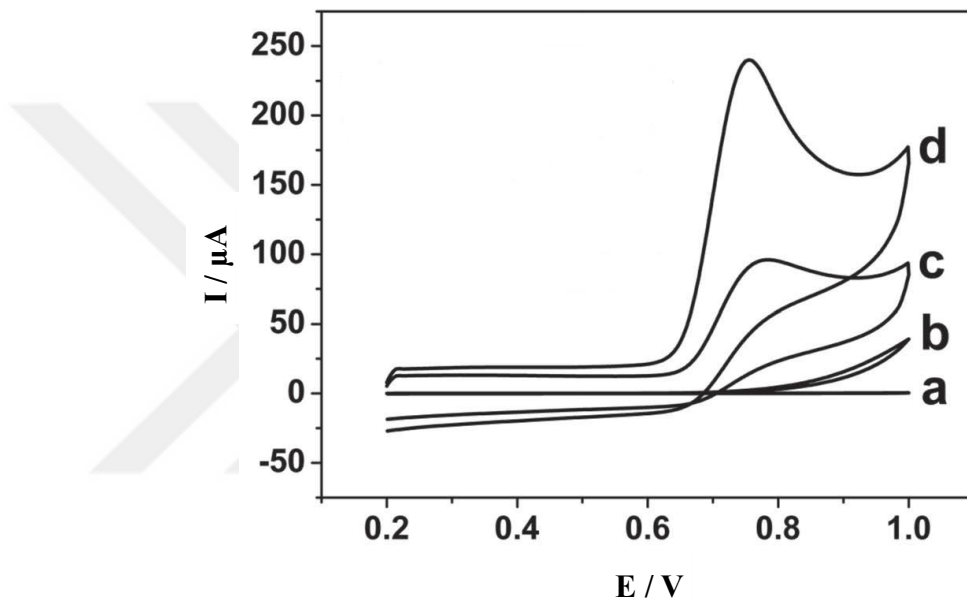


Şekil 2.34. (A) 0,10 mmolL⁻¹ NO₂⁻ içeren 0,10 molL⁻¹ PBS'de Au-G-PANI/GCE'nin farklı pH değerlerine ait diferansiyel puls voltagramları (B) Oksidasyon pik akımları ile pH değerleri arasındaki ilişki (Ma *et al.* 2014)

Au-G-PANI/GCE elektrodun NO₂⁻ oksidasyonu üzerinde pH'nın etkisi 0,10 molL⁻¹ PBS'de 4,0-6,0 pH aralığında diferansiyel puls voltamogramları alınarak incelenmiştir (Şekil 2.34.A). NO₂⁻ oksidasyonuna karşılık gelen pik akımı pH değeri 5,0'e ulaşana kadar artış gösterdiği, pH değerinin daha da artmasıyla azalmaya başladığı ifade edilmiştir (Şekil 2.34.B). NO₂⁻'nin güçlü asidik ortamda kararlılık göstermediği ve aşağıdaki denkleme göre bozunduğu rapor edilmiştir (Ma *et al.* 2014).



5,0'den büyük pH değerlerinde, NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonunun proton eksikliğinden dolayı azaldığı ve pik akımı değerlerinin düştüğü rapor edilmiştir. Bu nedenle NO_2^- 'nin elektrokimyasal dedeksiyonu için en uygun pH değerinin 5,0 olduğu ifade edilmiştir (Ma *et al.* 2014).

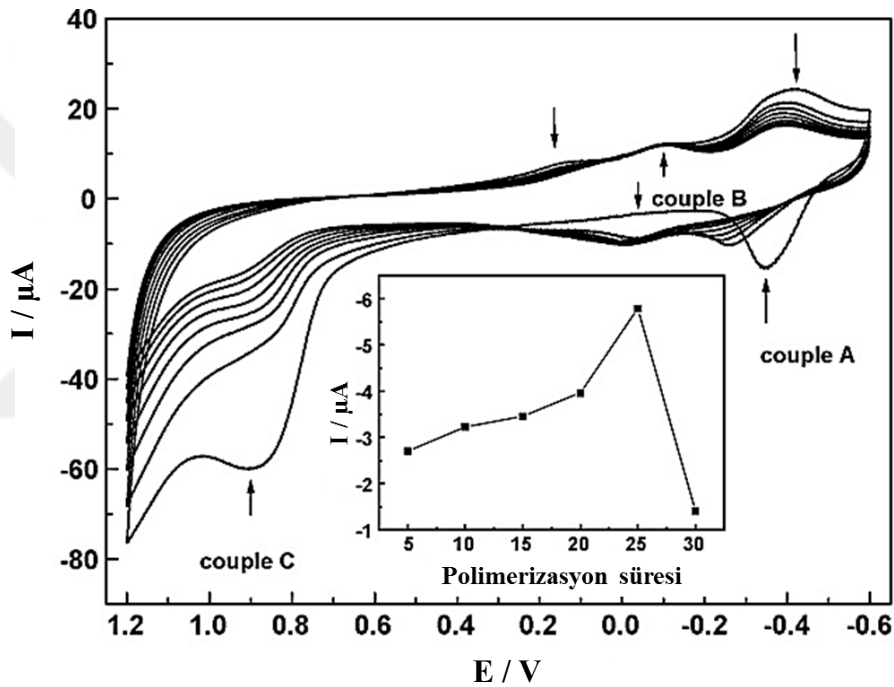


Şekil 2.35. (a,b) Boş/GCE (c) grafen/ GCE (d) K-modifiye grafen/GCE 100 mM PBS (pH: 7,4) içeren 5 mM NO_2^- 'nin (a) yokluğunda (b,c,d) varlığında alınmış voltamogramlar (Li *et al.* 2012)

Xu ve arkadaşları tarafından, elektrokimyada potasyum (K)-modifiye grafen uygulamasını araştırmak için, NO_2^- 'nin döngüsel voltametrik özellikleri K-modifiye grafen elektrot ile incelenmiştir. K-modifiye grafen, GO'nun hidrazin ile indirgenmesiyle elde edilen grafen çözeltisine K değiştirici ilavesiyle oda sıcaklığında sentezlenerek hazırlanmıştır. 5 mM NO_2^- içeren 100 mM PBS'de (pH: 7,4) boş GCE için elde edilen voltamogram incelendiğinde NO_2^- 'nin NO_3^- 'e dönüşmesine karşılık gelen oksidasyon sürecine karşılık gelen herhangi bir pik akımının oluşmadığı gözlenmiştir (Şekil 2.35.b). NO_2^- 'nin NO_3^- 'e dönüşümüne karşılık gelen muhtemel reaksiyon 2.2'de gösterilmiştir (Li *et al.* 2012).



K-modifiye grafen/GCE, boş GCE ile karşılaştırıldığında 0,75 V potansiyel değerinde oksidasyon pikinin olduğu (Şekil 2.35.d) ve oksidasyon pik akımının ise 218,7 μA olduğu rapor edilmiştir. Şekil 2.35.c'de ise grafen/GCE'ye ait voltamogram incelendiğinde ise oksidasyon pikinin 0,79 V değerinde gözlemlendiği belirtilmiştir (Li *et al.* 2012).

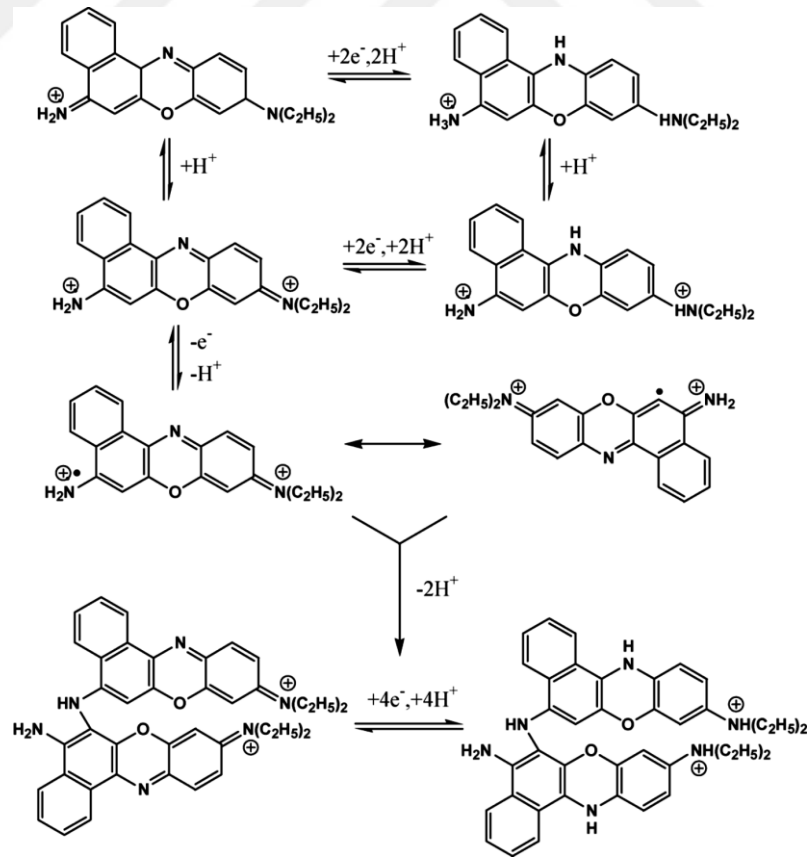


Şekil 2.36. $5,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ NB içeren $0,15 \text{ molL}^{-1}$ PBS'de (pH: 5,3) PNB'nin oluşumuna ait voltamogram (Chen *et al.* 2008)

*İç şekil: $2,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ NaNO_2 içeren $0,15 \text{ molL}^{-1}$ PBS (pH: 5,3) çözeltisinde pik akımı üzerinde polimerizasyon süresinin etkisi. Tarama hızı: 50 mVs^{-1}

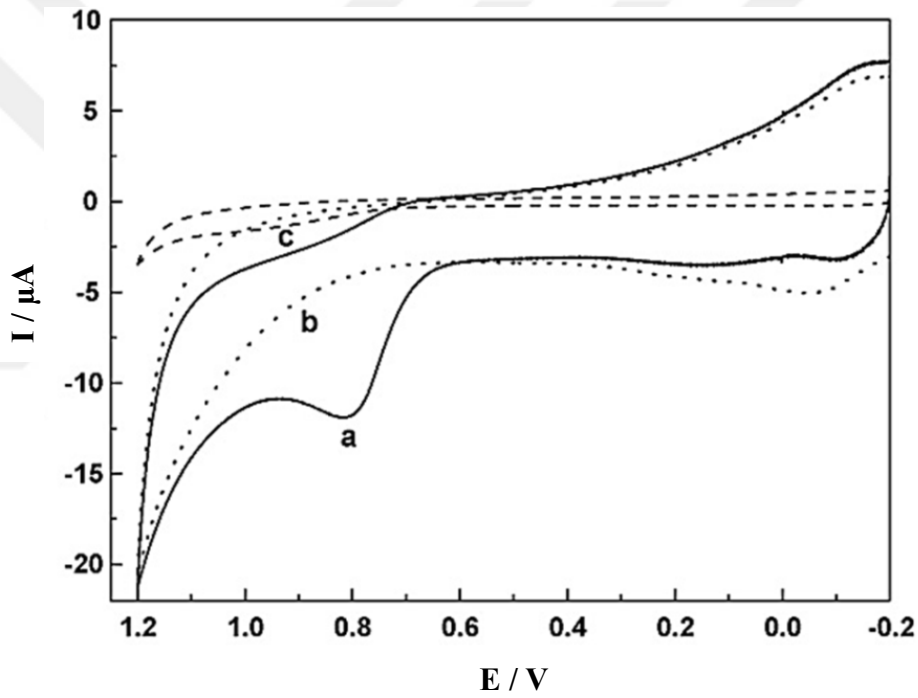
Chen ve arkadaşları tarafından, poli-nil mavisi (PNB), GCE üzerine modifiye edilerek elektrokimyasal sensör olarak NO_2^- 'nin elektrokimyasal belirlenmesi için kullanılmıştır. GCE'nin yüzeyine NB'nin elektropolimerizasyonu $5,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ NB içeren $0,15 \text{ molL}^{-1}$ PBS'de (pH: 5,3) -0,6 V ile +1,2 V potansiyelleri arasında 20 döngü ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen voltamogramın ilk çevriminde yaklaşık olarak -0,34 V'da gözlenen oksidasyon pikinin NB türlerinin elektrokimyasal oksidasyonundan kaynaklandığı Şekil 2.36'da gösterilmiştir. Katodik pik potansiyeli yaklaşık olarak -0,10

V'da ve anodik pik potansiyeli ise 0,00 V'da gözlenen pik çiftinin ise elektropolimerizasyon işlemi sırasında NB monomerlerinin elektron oksidasyonu ile radikal katyonların redoks reaksiyondan kaynaklandığı rapor edilmiştir (Ju *et al.* 2001). Elektropolimerizasyon süresine bağlı olarak NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyon akımındaki değişim Şekil 2.36'da iç şekil olarak sunulmuştur. 25. saniye elektropolimerizasyon işlemi sonrası NO_2^- 'nin oksidasyonuna ait pik akımının maksimum seviyeye ulaştığı, 25. saniyeden sonra keskin bir düşüşün olduğu belirtilmiştir. Böylece en uygun elektropolimerizasyon süresi 25 saniye olarak belirlenmiştir. Bir primer amino grubu ve bir üçlü amino grubundan oluşan NB ve onun muhtemel polimerleşme mekanizması Şekil 2.37'de gösterilmiştir. Şekil 2.37'de gösterilen reaksiyonlar incelendiğinde polimerizasyon mekanizmasının monomerlerin yapısında bulunan karbon-azot atomlarının bağlanmasıyla meydana geldiği rapor edilmiştir (Chen *et al.* 2008).



Şekil 2.37. PNB'nin elektropolimerizasyonuna ait mekanizma (Chen *et al.* 2008)

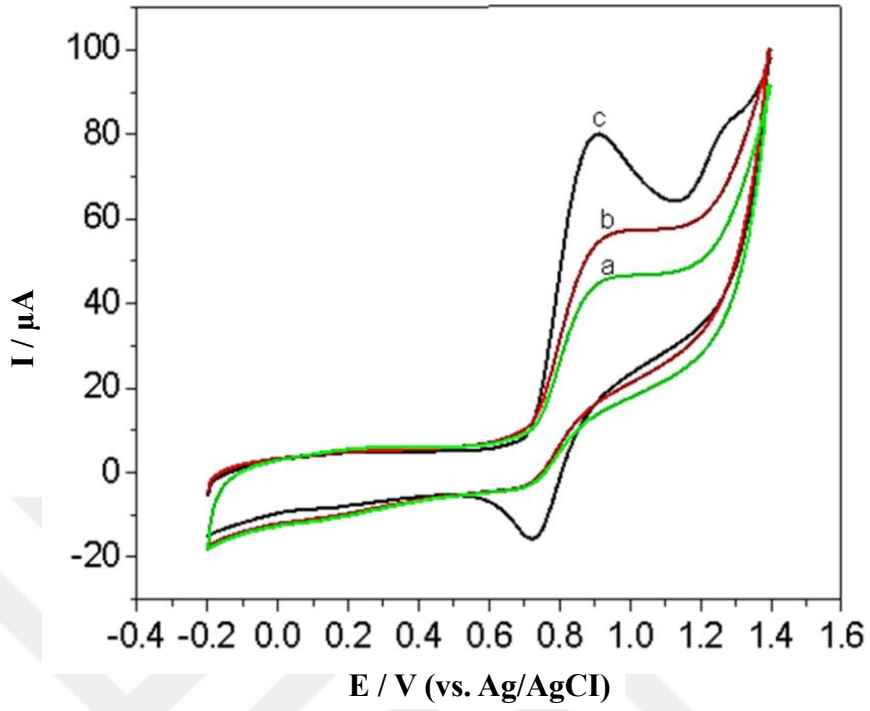
Boş GCE ve PNB/GCE üzerinde $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \text{ NO}_2^-$ içeren PBS’de (pH: 7,1) elektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Boş GCE üzerinde 0,96 V potansiyel değerinde meydana gelen NO_2^- ’nin oksidasyonuna karşılık gelen pikin, PNB/GCE üzerinde 0,81 V potansiyel değerinde olduğu Şekil 2.38’de gösterilmiştir. Ayrıca PNB/GCE üzerinde NO_2^- ’nin akım cevabının boş GCE’ye göre yaklaşık 15 kat arttığı ifade edilmiştir (Şekil 2.38.b). PNB/GCE’nin $5,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ ile $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ aralığında NO_2^- ’nin konsantrasyonu için lineer davranış gösterdiği ve dedeksiyon limitinin $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır (Chen *et al.* 2008).



Şekil 2.38. PBS’de (pH: 7,1) (a ve b) PNB/GCE (c) boş GCE (a ve c) $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \text{ NaNO}_2$ varlığında (b) NaNO_2 yokluğunda alınan voltamogramlar (Chen *et al.* 2008)

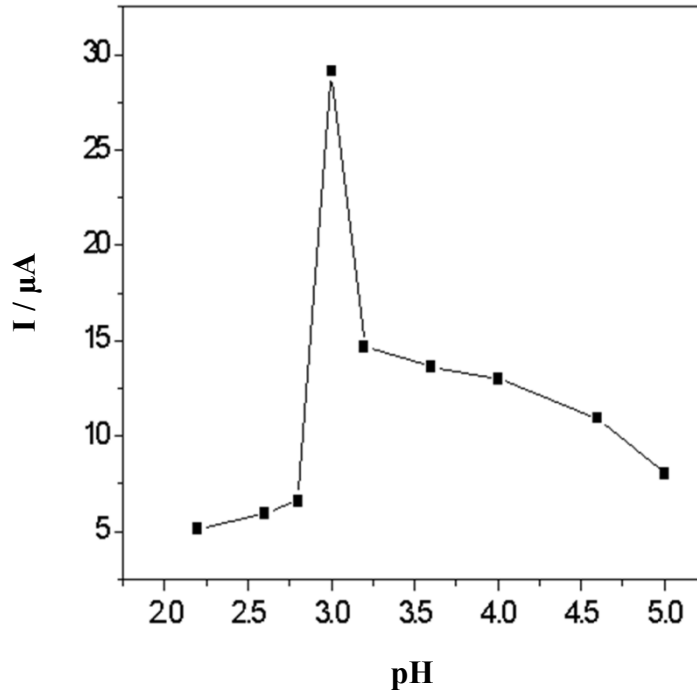
*Tarama hızı: 50 mVs^{-1}

Gan ve arkadaşları tarafından, GCE üzerinde hazırlanmış AuNPs/grafen nanokompozit elektrotlar NO_2^- ’nin belirlenmesi için kullanılmıştır. NO_2^- içeren çözeltide boş GCE üzerinde 0,93 V potansiyel değerinde oluşan oksidasyon pikinin AuNPs/GCE üzerinde 0,92 V’da olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.39). AuNPs/grafen/GCE’nin ise oksidasyon akımının boş GCE ve AuNPs/GCE’ye göre daha büyük olduğunu ve pik potansiyelinin yaklaşık 0,89 V’da kaydığı gösterilmiştir (Şekil 2.39.c) (Zhang *et al.* 2015).



Şekil 2.39. $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ NO}_2^-$ içeren $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ PBS}$ 'de (pH: 3,0) (a) boş GCE (b) AuNPs/GCE (c) AuNPs/grafen/GCE'ye ait voltamogramlar (Zhang *et al.* 2015)

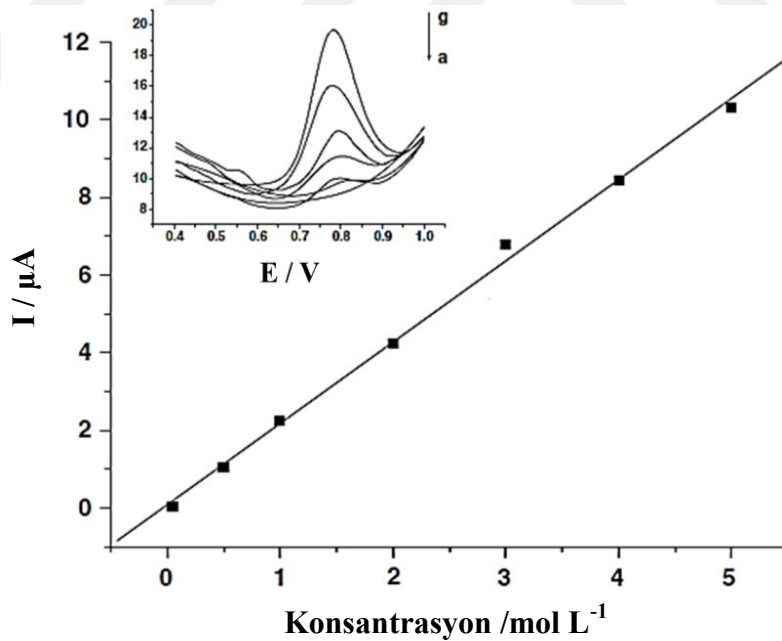
*Tarama hızı: 100 mVs^{-1}



Şekil 2.40. AuNPs/grafen/GCE üzerinde $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ NO}_2^-$ içeren $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ PBS}$ 'de (pH: 3,0) pH değerinin etkisi (Zhang *et al.* 2015)

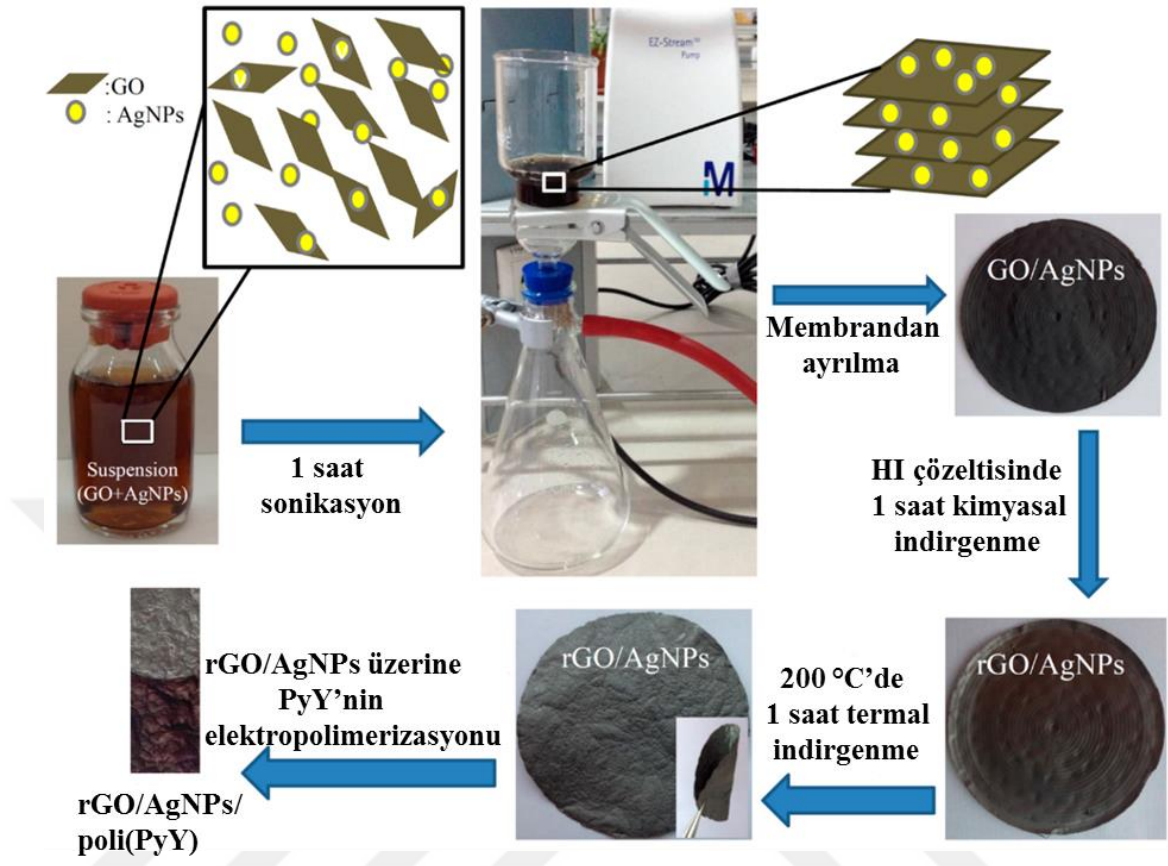
AuNPs/grafen/GCE'de NO_2^- 'nin elektrooksidasyonu üzerinde pH çözeltisinin etkisi dönüşümlü voltamogramlar alınarak incelenmiştir. Artan pH değeri 3,0'e ulaştığında pik akımında artış gözlenmiş ve pH değerinin daha da artmasıyla pik akımının azaldığı Şekil 2.40'da gösterilmiştir. NO_2^- 'nin belirlenmesi için en uygun pH değerinin 3,0 olduğu rapor edilmiştir (Zhang *et al.* 2015).

Tiyonin ile modifiye edilmiş sıralı karbon nanotüp (ACNTs) elektrotlar hazırlanarak NO_2^- 'nin elektrokimyasal dedeksiyonu için kullanılmıştır. DPV yöntemi kullanılarak NO_2^- konsantrasyonuna karşı 0,8 V'da elde edilen oksidasyon pik akımının doğrusal ilişkisi Şekil 2.41'de gösterilmiştir. Tiyonin/ACNTs elektrot üzerinde NO_2^- 'nin amperometrik cevabı ile elde edilen kalibrasyon grafiğinde $3,0 \times 10^{-6}$ ile $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ aralığındaki NO_2^- 'nin konsantrasyonuna lineer cevap verdiği ve dedeksiyon limitinin $1,12 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır (Zhao *et al.* 2007).



Şekil 2.41. NO_2^- 'nin elektrokimyasal dedeksiyonunun doğrusal aralığı (Zhao *et al.* 2007)

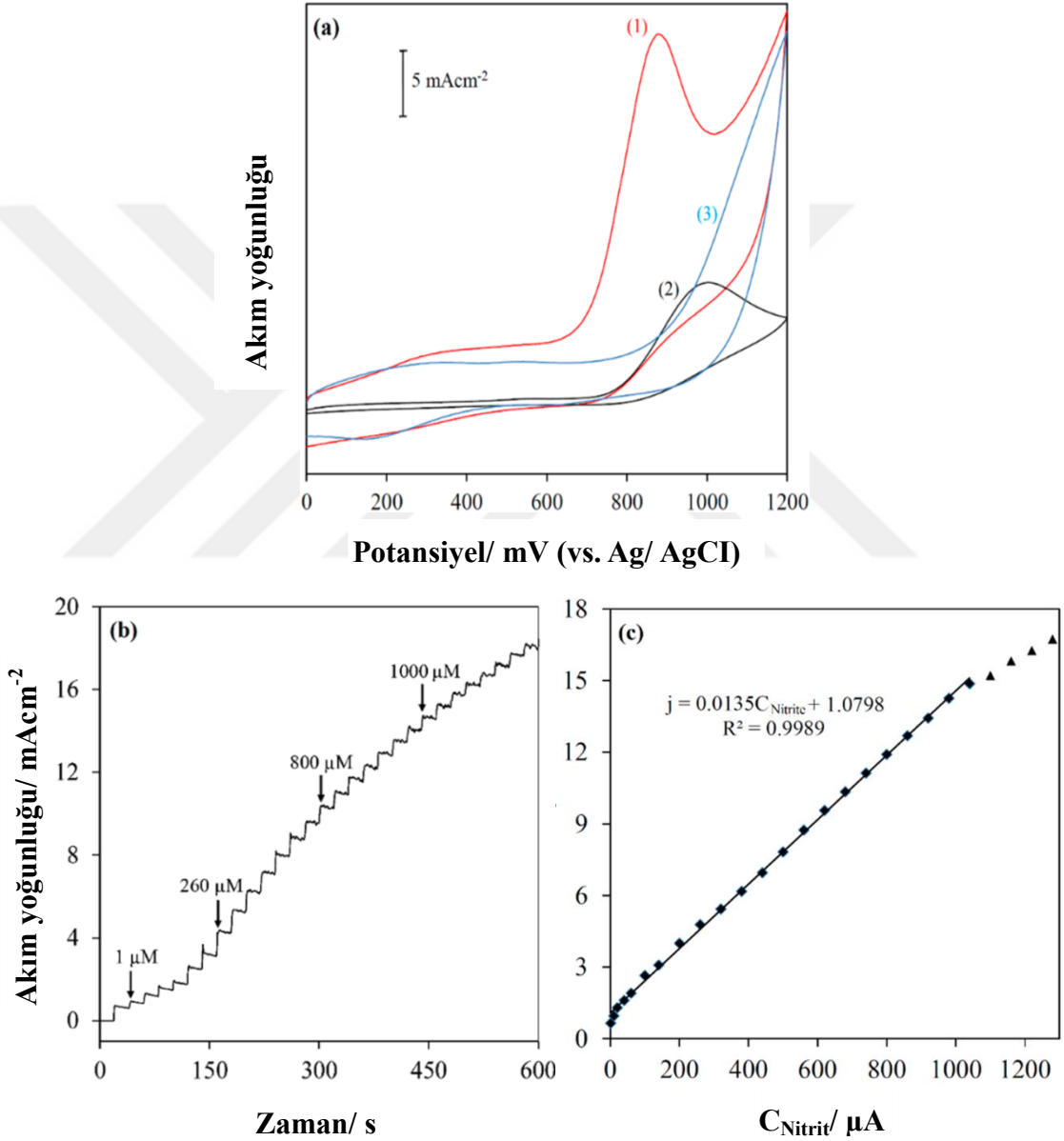
*İç şekil: NO_2^- (a) 0, (b) 3×10^{-6} , (c) 1×10^{-4} , (d) 2×10^{-4} , (e) 3×10^{-4} , (f) 4×10^{-4} , (g) $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ konsantrasyonlarında alınmış DPV sonuçları



Şekil 2.42. rGO/AgNPs kağıt elektrotların hazırlanmasının şematik gösterimi (Dağcı *et al.* 2016)

Grubumuz tarafından NO_2^- 'nin amperometrik belirlenmesi amacıyla farklı elektrot materyalleri tasarlanmıştır. Bu amaçla, poli(Pyronin Y) modifiye edilmiş kalem grafit elektrot (Dağcı ve Alanyalıoğlu *et al.* 2013), poli(MB)/grafen modifiye edilmiş Au elektrot (Erçarıkçı *et al.* 2014), elektrokimyasal olarak hazırlanmış grafen ile modifiye edilmiş GCE (Öztürk ve Alanyalıoğlu *et al.* 2016) ve rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit müstakil kağıt elektrot (Dağcı *et al.* 2016) kullanılmıştır. rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit elektrotu elde etmek için modifiye Hummers metoduyla hazırlanmış olan 40 mL $1,0 \text{ mgmL}^{-1}$ GO dispersiyonu ve 40 mL AgNPs çözeltisi karıştırılarak süspansiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Bu hazırlanan çözelti membran üzerinden vakum filtrasyon yöntemiyle süzülerek müstakil, esnek GO/AgNPs kağıt hazırlanmıştır. GO/AgNPs kağıt elektrota HI ile kimyasal olarak ardından 200°C 'de termal olarak indirgenerek rGO/AgNPs kağıt elektrot hazırlanmıştır. rGO/AgNPs kağıt elektrot, 1,0 mM PyY

içeren 100 mM H_2SO_4 çözeltisinde bir elektrokimyasal hücre içerisinde, bu elektrot üzerinde PyY'nin elektropolimerizasyonu dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.42). Elektrot yüzeyi poli(PyY) ince film ile kaplanarak rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit elektrotu hazırlanmıştır.



Şekil 2.43. (a) rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit (1, 3) ve rGO/AgNPs (2) kağıt elektrotların $1,0 \times 10^{-3}$ mM NO_2^- içeren (1, 2) ve içermeyen (3) 100 mM PBS'de (pH: 5,0) alınmış voltamogramları (b) rGO/poli(PyY)/AgNPs kompozit kağıt elektrot üzerinde 15 mL 100 mM PBS (pH: 5,0) çözeltisine ardışık NO_2^- ilaveleri ile elde edilen NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonuna karşılık gelen akım yoğunluğu-zaman grafiği (c) Akım-zaman grafiğinden türetilen kalibrasyon eğrisi (Dağcı *et al.* 2016).

*Tarama hızı: 50 mVs^{-1} , uygulanan potansiyel: 860 mV, karıştırma hızı: 750 rpm

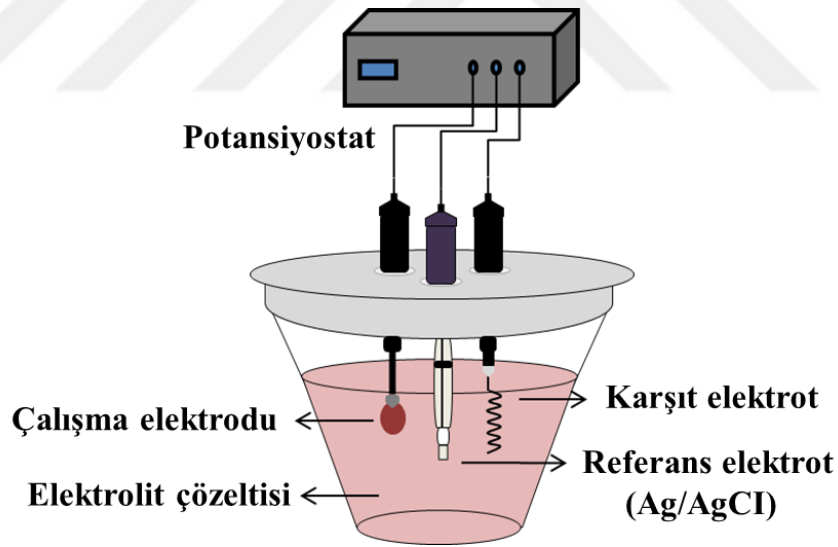
Şekil 2.43.a'da hazırlanmış farklı özelliklere sahip kağıt elektrotlar kullanılarak 100 mM PBS'de (pH: 5,0) NO_2^- 'in elektrokimyasal oksidasyonu incelenmiştir. 0 ile 1200 mV potansiyelleri arasında rGO/AgNPs/poli(PyY) kağıt elektrot kullanılarak tarama yapıldığında 300 mV'da oksidasyon pikinin, 200 mV'da ise indirgenme pikinin olduğu belirtilmiştir. Bu pik çifti NO_2^- içermeyen pH 5,0 çözeltisi içerisinde rGO/AgNPs/poli(PyY) kağıt üzerinde de gözlenirken, rGO/AgNPs kağıt elektrot üzerinde gözlenmediği rapor edilmiştir. Pik çiftinin poli(PyY) ince filminin elektrokimyasal davranışına karşılık geldiği rapor edilmiştir (Dağcı *et al.* 2013). rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıt elektrot üzerinde NO_2^- 'in elektrokatalitik oksidasyonu 860 mV potansiyel değerinde, $15,4 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğu ile gerçekleşirken, rGO/AgNPs kağıt elektrot üzerinde yaklaşık olarak 980 mV'da $5,14 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğu ile gerçekleştiği belirtilmiştir. Amperometrik denemeler rGO/AgNPs/poli(PyY) kağıt elektrot üzerinde 750 rpm'de karıştırılan pH değeri 5,0 olan PBS'de, 860 mV potansiyel değerinde NaNO_2 'nin farklı konsantrasyonları ardışık olarak ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen akım yoğunluğu-zaman grafiği Şekil 2.43.b'de verilmiştir. rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıt elektrodun 1,0 mM ile $1,0 \times 10^{-4}$ mM arasında NO_2^- konsantrasyonuna lineer cevap verdiği, dedeksiyon limitinin $1,2 \times 10^{-5}$ mM ve duyarlılığının $13,5 \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir (Dağcı *et al.* 2016).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ve fiziksel değişimleri ve ayrıca kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesine dayanan işlemdir. Elektrokimyasal tekniklerde elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanır ve bu etki sonucu sistemin verdiği cevap incelenir. Elektrokimyasal hücreler, uygun bir kap içerisinde yükseltgen ve indirgen arasında doğrudan bir temas ile iki veya üç elektrotlu hücrelerde gerçekleşir.



Şekil 3.1. Üç elektrotlu hücrenin şematik gösterimi

İki elektrotlu hücreler, çalışma elektrotu ile karşıt elektrottan oluşur ve bu elektrotlar arasına uygulanan potansiyel, yüksek empedanslı elektronik voltmetre ile; akım ise bir ampermetre ya da galvanometreyle ölçülür. Ayrıca bu sistem ancak düşük dirençli çözeltilerde çalışır. Yüksek dirençli çözeltide ise ohmik düşme (IR düşüşü) önemli düzeye çıkacağından, işlev göremezler. Bu nedenle büyük IR düşmesi ile sınırlıdır.

Günümüzde, IR potansiyel düşmesinden kaynaklanan sıkıntılardan kurtulmak için üç elektrotlu sistemler kullanılmaktadır. Üç elektrotlu sistemlerde çalışma, elektroaktif bileşen, destekleyici elektrolit içeren çözelti ve çalışma elektrotu, karşıt elektrot, referans elektrot olmak üzere üç ayrı elektrotu içeren bir sistemden oluşur (Şekil 3.1). Akım, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasından geçer. Çalışma ve referans elektrotlar arasındaki potansiyel farkı, sıfır akım altında gözlenir. Elektrokimyasal çalışmalar, elektroaktif bileşenlerin hava ile oksidasyonunu engellemek için elektrokimyasal çözeltiden azot gazı geçirildikten sonra gerçekleştirir.

3.1.2. Elektrotlar

Voltametrde deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan birisi zamanla potansiyeli değiştirilen çalışma elektrotudur. Voltametrde çalışma elektrot olarak, civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot (grafit, karbon pasta elektrot, camı karbon elektrot) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrot sistemindeki ikinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doygun kalomel elektrottur. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt veya yardımcı elektrottur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle platin tel kullanılır.

3.1.2.a. Referans elektrot

Pek çok elektroanalitik uygulamalarda elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin bilinmesi, sabit olması ve ortamdaki çözeltinin bileşiminden etkilenmemesi arzu edilir. Buna uygun bir elektrota "referans elektrot" denir. Reaksiyon ile herhangi bir ilgisi olmayan referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar tüm voltametrik deneyler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir.

İdeal bir referans elektrot:

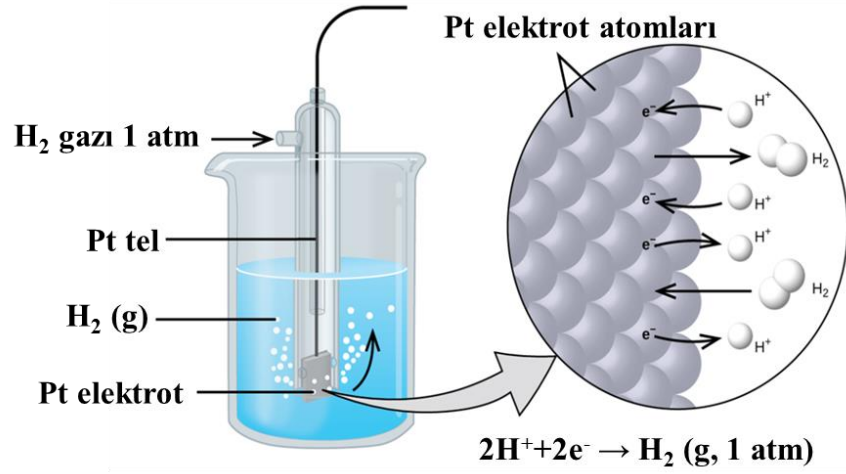
- i. Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır.
- ii. Tersinir ve Nerst eşitliğine uyar.
- iii. Sıcaklık değişimiyle potansiyelde çok küçük bir histerisis gösterir.

İçlerinden akım geçerken potansiyeli çok az değişen elektrotlara ideal polarize olmayan elektrot, potansiyeli akıma çok bağlı olan elektrotlara da ideal polarize elektrot denir. Kalomel, hidrojen ve platin elektrotlar polarize olmaz ve bu özellikleri nedeniyle elektrokimyasal ölçmelerde referans elektrot olarak kullanılırlar. Standart hidrojen referans elektrot (SHE), doymuş kalomel referans elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrotlar yaygın olarak kullanılan referans elektrotlar arasındadır.

SHE bağıl yarı-hücre potansiyelleri hakkında bilgi veren genel bir referanstır ve bir gaz elektrottur (Şekil 3.2). SHE, elektron aktarımını sağlayan, iletken ve üzerinde ince platin siyahı ile kaplanmış bir platin levhadan oluşur. SHE'nin özellikleri arasında, levhanın daldırıldığı çözeltinin hidrojen iyonu aktivitesi 1 ve hidrojen gazının kısmi basıncı 1 atm olan; potansiyeli tam olarak sıfır olan elektrot olarak kabul edilir. SHE'nin yarı reaksiyonu Eşitlik 3.1'de gösterilmiştir.



SHE potansiyeli, sıcaklık, çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu (aktivite) ve elektrot yüzeyindeki hidrojenin basıncına bağlıdır. Yarı-hücre reaksiyonunun referans konumunda olması için bu parametrelerin çok dikkatli seçilmesi gerekir. Elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlük nedeniyle potansiyel ölçümlerinde kullanılan SHE, uygulamada pek kullanışlı değildir. Bu nedenle, SHE'nin yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır.



Şekil 3.2. Standart hidrojen referans elektrotu ait temsili gösterim

DKE, Hg_2Cl_2 ve metalik Hg'dan oluşturulmuş bir karışım ve KCl çözeltisinden oluşur. Hazırlanması kolay olduğundan analitik kimyacıların çok kullandıkları bir elektrottur. DKE'nin yarı tepkimesi,

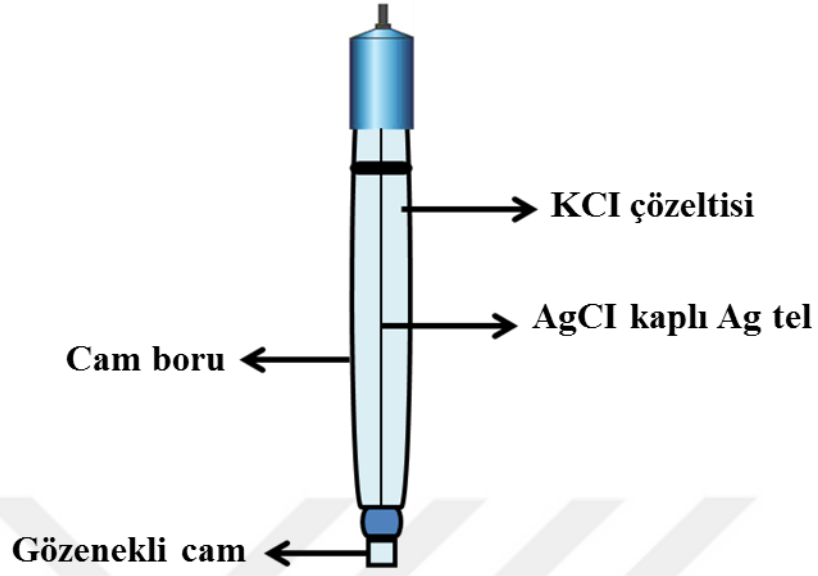


olup, standart hidrojen elektroduna karşı 25°C deki potansiyeli 0,244 V'tur.

Çok yaygın kullanılan gümüş klorür elektrot, gümüş klorür ile doymuş potasyum klorür çözeltisine daldırılarak elde edilen bir gümüş elektrottur (Şekil 3.3). Ag/AgCl elektroduna ait yarı hücre tepkimesi,



olup, doymuş potasyum klorür çözeltisiyle hazırlanmış elektrotun standart hidrojen elektroduna karşı 25°C 'deki potansiyeli 0,199 V'tur.



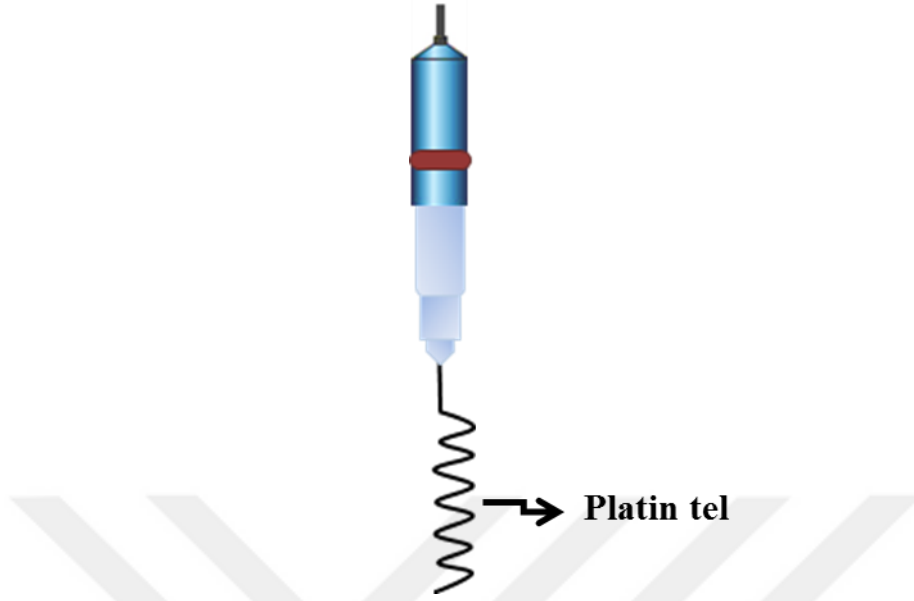
Şekil 3.3. Ag/AgCl referans elektrota ait temsili gösterim

Ag/AgCl ve DKE referans elektrotların potansiyeli, çözeltisindeki klorür iyonun molar konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. DKE, 60°C'nin üzerinde çalışamazken, Ag/AgCl elektrotlarla çalışılabilmektedir.

Bu tez kapsamında laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve oldukça kullanışlı olan Ag/AgCl referans elektrot tercih edilmiştir.

3.1.2.b. Karşıt elektrot

Üç elektrotlu hücrelerde kullanılan diğer bir elektrot çeşiti olan karşıt elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır (Şekil 3.4). Elektrokimyasal reaksiyonlarda genelde kullanılan karşıt elektrotlar; altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler gibi inert materyallerdir. Gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmada, platin tel elektrot karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Platin tel karşıt elektrota ait temsili gösterim

3.1.2.c. Çalışma elektrodu

Üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodu üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. Elektrokimyasal deneylerin birçoğu için, çalışma elektrodu olarak altın, platin, yüzeyleri ince yarıiletken film kaplı cam ya da kuartz elektrotlar ve camsı karbon gibi "inert" materyaller kullanılmıştır. Voltametrde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. Yani çalışma elektrodundaki elektron transferi nedeniyle oluşan elektriksel akım faradayik akım olarak tanımlanır. Çalışma elektrodundaki bu faradayik akımla dengede olan karşı yöndeki elektron transferi karşıt elektrot tarafından sağlanır. Çalışma elektrodu referans elektrotun tersine kolayca gerilimi değiştirilebilmelidir. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir. Bundan dolayı elektrot materyali seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınarak katot materyali olarak civa, karbon, gümüş, platin, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali ise platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyaller kullanılır.

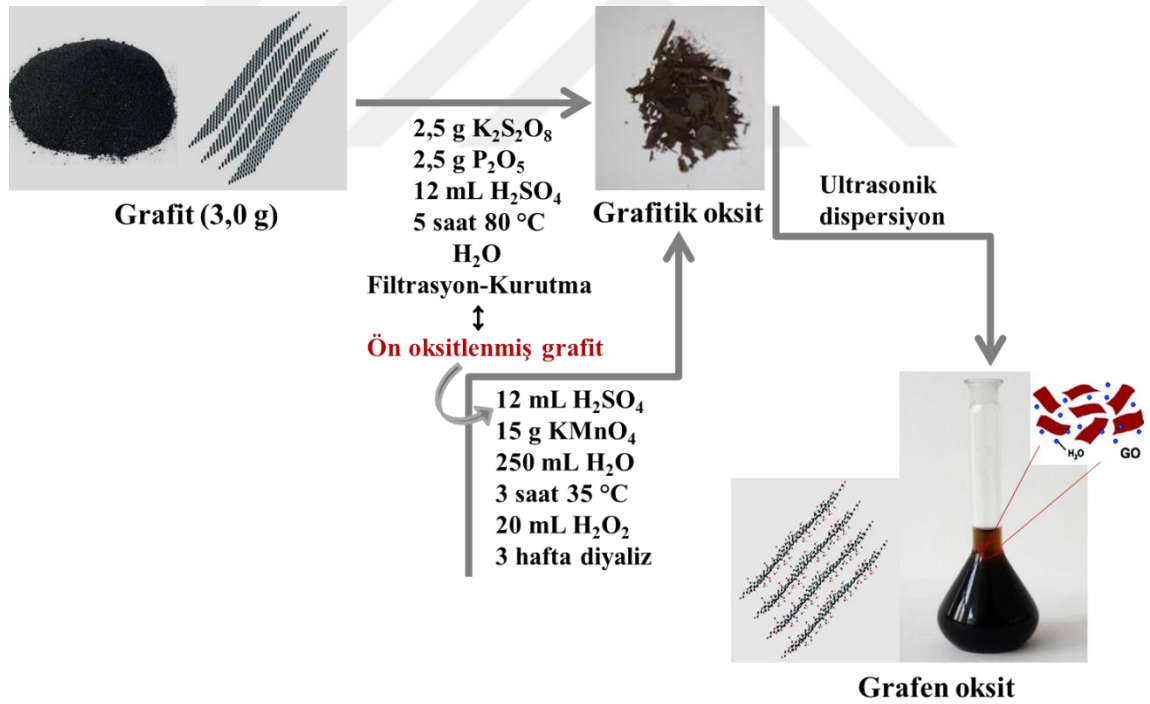
Deneysel çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotların özellikleri ve hazırlanma aşamaları aşağıda verilmiştir.

Çalışma elektrodu olarak farklı boyar maddeler ile katkılanmış rGO kağıt elektrotlar kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda Şekil 1.13’de kimyasal yapıları verilmiş olan farklı boyar madde gruplarından toplam 10 adet boyar maddenin katılanması sağlanarak müstakil rGO/boyar madde kağıt elektrotları ve ayrıca karşılaştırma yapmak için rGO kağıt elektrot hazırlanmıştır.

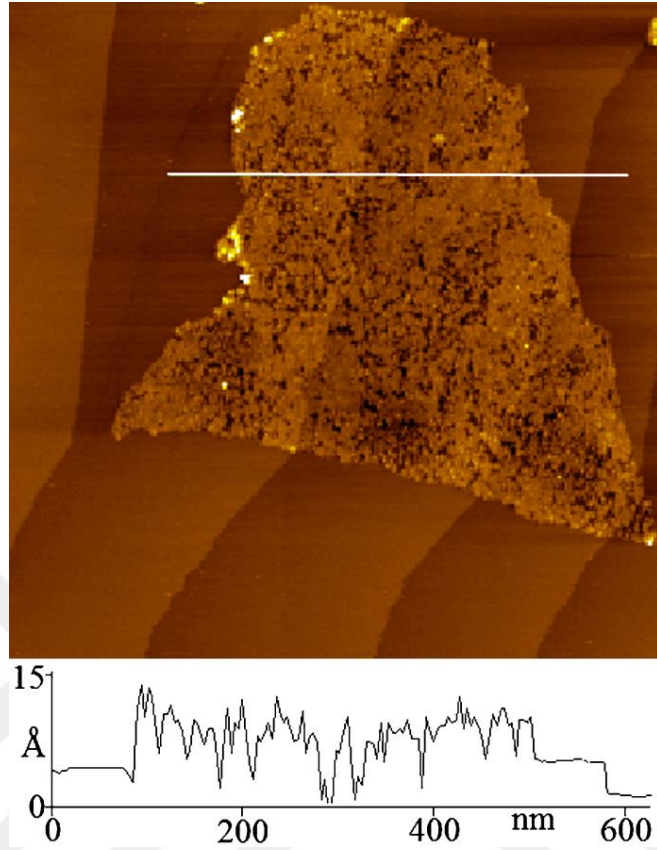
GO yapıları modifiye Hummers yöntemi kullanılarak grafitten sentezlenmiştir (Hummers and Offeman 1958). Literatürde bilinen diğer yöntemlere göre modifiye Hummers yöntemi; işlem basamakları açısından daha basit ve düşük maliyetlidir. Ayrıca Hummers yöntemine göre daha tehlikesiz ve daha çevre dostu bir yöntemdir. Sentez işleminin ilk aşamasında buz banyosu içerisinde 3 g grafit tozu, 2,5 g $K_2S_2O_8$ ve 2,5 g P_2O_5 içeren 12 mL konsantre H_2SO_4 çözeltisine eklenerek çözeltinin sıcaklığı 5 saat boyunca $80^\circ C$ ’de sabit tutuldu. Daha sonra çözelti, sıcaklığı oda sıcaklığına düşünceye kadar soğutuldu ve 500 mL Milli-Q ultra-saf su (iletkenlik: $5,5 \mu S m^{-1}$) ile seyreltildi. Elde edilen karışım filtrelene ve yıkama işlemlerinden sonra kurutularak ön oksitlenmiş grafit toplandı.

Ön oksitlenmiş grafite, karıştırma ve soğutma koşulları altında 15 g $KMnO_4$ aşamalı olarak eklendi ve $0^\circ C$ ’de 12 mL konsantre H_2SO_4 tekrar ilave edilerek okside edildi. Karışımın sıcaklığı 3 saat boyunca $35^\circ C$ ’de sabit tutuldu ve 250 mL ultra-saf su ile buz banyosunda aşamalı olarak seyreltildi. Karışım ultra-saf su ile tekrar seyreltildikten sonra 20 mL %30’luk (w/w) H_2O_2 eklendi ve 15 dakika bekletilerek rengi parlak sarıya dönüştü. Karışım filtrelendikten sonra çözeltide bulunan metal iyonları ve safsızlıkların uzaklaştırılması için 1:10 sulu HCl çözeltisi ve ultra-saf su ile yıkandı. Yıkama işleminin ardından elde edilen grafit oksit tozu kurutuldu ve %0,5 grafit oksit dispersiyonu içerisinde bulunan metal safsızlıkların uzaklaştırılması için 3 hafta boyunca diyalize bırakıldı. GO dispersiyonunu elde etmek için Bandelin Sonorex Digitec 160/640 W marka sonikatör kullanıldı ve 500 mg katı grafit oksit 3 saat

ultrasonik muamele ile 500 mL ultra-saf suda oda sıcaklığında dispers edildi. Dispersiyon, siyah-kahverengi GO sulu çözeltisinde oluşan az miktarda çökmeyi uzaklaştırmak için 15 dakika 1000 rpm'de santrifüj edildi. Böylece 1 mg mL⁻¹ derişime sahip GO dispersiyonu hazırlandı. Elde edilen homojen GO dispersiyonunun bir kaç ay süre stabil kaldığı belirlendi. Şekil 3.5'de modifiye Hummers yöntemi kullanılarak elde edilen GO sentezi şematik olarak gösterilmiştir. Sentezlenen GO'nun kalitesinin belirlenmesi için elde edilen GO, HI ile indirgenerek rGO yapıları elde edilmiş ve rGO dispersiyonu tek kristal Au(111) substrat üzerine damlatılıp kurutulduktan sonra STM görüntüsü alınmıştır (Şekil 3.6). Bu şekilden de görüleceği gibi elde edilen rGO yapısı oldukça kusurlu bir yapıya sahiptir. rGO boyutu yaklaşık 1 µm ve kalınlığı ise yaklaşık 10 Å'dur ve bu durum sentezlenen rGO'nun tek tabaka olduğunu işaret etmektedir (Dağcı *et al.* 2016).

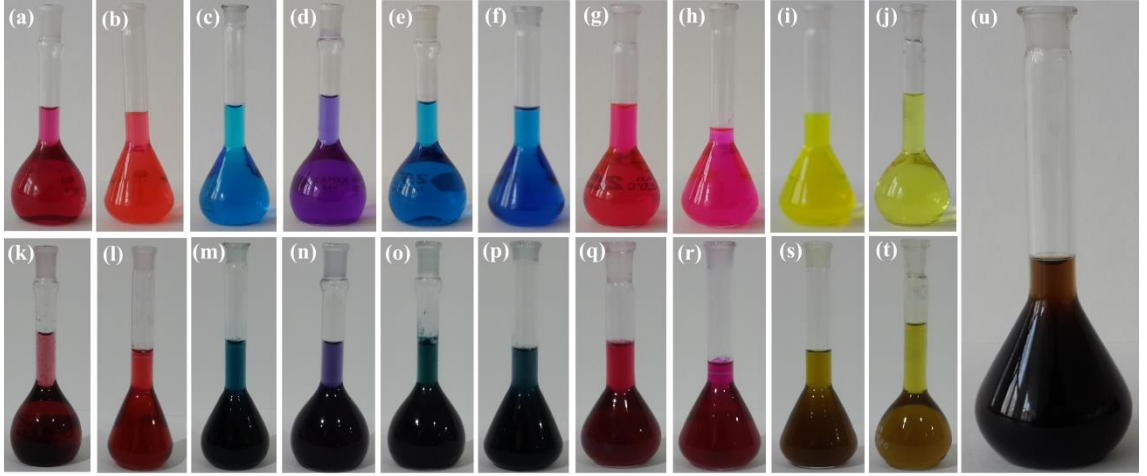


Şekil 3.5. Modifiye Hummers yöntemi kullanılarak elde edilen GO sentezinin şematik gösterimi



Şekil 3.6. Au(111) yüzeyinde rGO'nun yapısını gösteren STM görüntüsü

Boyar madde katkılı GO kompozit kağıtların hazırlanması için Şekil 1.13'de molekül yapıları verilen boyar maddelerin 0,1 mM'lık çözeltileri hazırlanmıştır (Şekil 3.7) ve bu boyar maddelere 1,0 mg mL⁻¹ GO dispersiyonları eklenerek 1 saat ultrasonik işlem yapılarak GO/boyar madde dispersiyonları elde edilmiştir (Şekil 3.7). Boyar maddeler ile GO dispersiyonunun karışım hacim oranları gravimetri çalışmasından belirlenmiştir ve Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Sonikasyon işleminden sonra kompozit karışımlar, EZ Stream Pump marka vakum sistemine bağlı Millipore marka filtrasyon sistemi kullanılarak Supelco marka por çapı 0,2 µm ve çapı 47 mm olan Nylon 66 membran üzerinden filtre edildi. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra kompozit yapılar membran üzerinden ayrıldı ve boyar madde katkılı GO kompozit kağıtlar hazırlanmış oldu. Hazırlanan boyar madde katkılı GO kompozit kağıt elektrotlar, bir gece kurumaya bırakıldı.

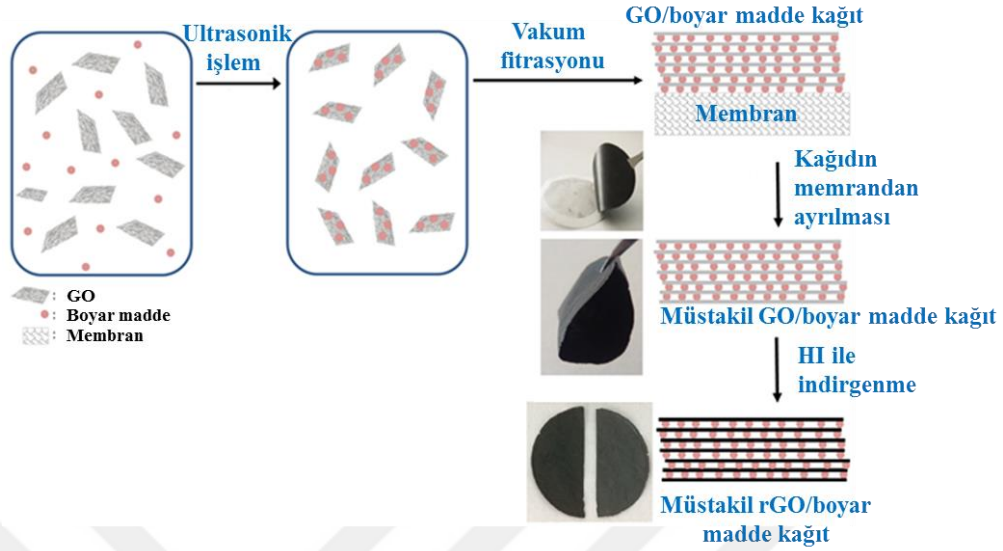


Şekil 3.7. (a) NR, (b) Saf, (c) MB, (d) Thi, (e) NBA, (f) BCB, (g) PyY, (h) RhB, (i) Acr, (j) ThT çözeltilerinin ve (k) GO/NR, (l) GO/Saf, (m) GO/MB, (n) GO/Thi, (o) GO/NBA, (p) GO/BCB, (q) GO/PyY, (r) GO/RhB, (s) GO/Acr, (t) GO/ThT, (u) GO dispersiyonlarının dijital kamera fotoğrafları.

Çizelge 3.1. Hazırlanan farklı kompozit karışımlardaki GO ve boyar madde miktarını gösteren tablo

0,1 mM boyar madde çözeltisi hacmi (mL)		1 mg/mL GO dispersiyonu hacmi (mL)
NR	200	40
Saf	200	40
MB	110	40
Thi	170	40
NBA	60	40
BCB	140	40
PyY	160	40
RhB	230	40
Acr	150	40
ThT	190	40

Hazırlanan GO/boyar madde kağıt elektrotlar, bir beher içerisine alınarak, üzerlerine %57'lik (w/w) HI çözeltilisinden ilave edildi ve bir saat oda sıcaklığında karanlık ortamda bekletildi. Bu şekilde kompozit yapılarda bulunan GO'nun kimyasal indirgenmesi ile rGO/boyar madde kağıtların oluşumu sağlandı. rGO/boyar madde kağıtların sentez şeması Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

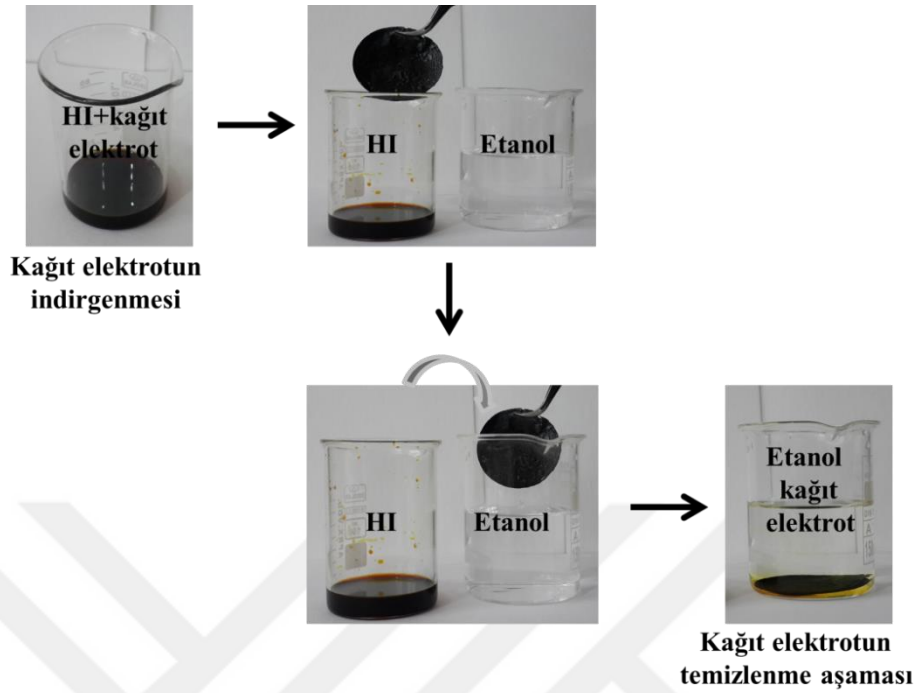


Şekil 3.8. Boyar madde katkılı rGO kompozit kağıt elektrotları hazırlama prosedürünün şematik gösterimi

İndirgenme işleminin uygulanması kağıtların iletkenliğinin artırılması açısından önemlidir. GO ile HI arasında meydana gelen muhtemel reaksiyonun Eşitlik 3.4’de gösterildiği gibi gerçekleştiği belirtilmiştir (Pei *et al.* 2010).



İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen kompozit kağıt elektrotlar önce saf su ve daha sonra etil alkol içerisinde yıkandı. Kompozit kağıt elektrotlar, etil alkol içerisine alınarak 1 saat sonikasyon işlemine tabi tutuldu. Burada kullanılan etil alkol ile elektrotlar içerisine difüze olan HI moleküllerinin uzaklaştırılması sağlandı. Genel indirgenme prosedürü Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Daha sonra kompozit kağıt elektrotlar, bir gece oda sıcaklığında bekletilerek kurutuldu. Böylece boyar madde katkılı grafen kağıt elektrotlar hazırlanmış oldu (Şekil 3.10).



Şekil 3.9. Boyar madde katkılı GO kağıtların indirgenme prosedürü



Şekil 3.10. Boyar madde katkılı GO kağıt elektrotların dijital kamera görüntüsü

3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit

Elektrokimyasal deneylerin hepsi için ideal tek bir çözücü mevcut değildir. Seçim çoğu zaman çözünürlük ve çalışılan maddelerin reaktivitesine dayandırılır. Oksijen, birçok elektrokimyasal deneye zarar verdiğinden, kullanılan düzeneklerde genellikle oksijen uzaklaştırılması için azot ve argon gibi inert gazlar kullanılır. İletken elektrolit

çözeltilerini elde edebilmek için çözücünün dielektrik sabiti büyük olmalıdır. Düşük viskoziteli çözücüler genellikle daha yüksek iletkenlikli elektrolit çözeltileri verirler. Diğer taraftan bu durumlarda difüzyon daha hızlı olduğundan, difüzyon-kontrollü kimyasal reaksiyonlar daha hızlı olacaktır. Voltametri ve buna bağlı elektrokimyasal tekniklerde çözeltileri daha fazla iletken yapmak ve elektrot-çift tabaka kalınlığını azaltmak için aktif elektrolitlerin fazlasını gerektirmektedir. Sulu çözeltileri genellikle pH-tamponludur ve tampon sisteminin komponentleri destekleyici elektrolit olarak davranırlar.

Çalışmalarımız, sulu ortamda gerçekleştirilmiş ve destekleyici elektrolit olarak tampon çözeltiler ve KNO_3 tuzu kullanılmıştır.

3.1.4. Kimyasallar ve kullanılan çözeltiler

- i.** Grafit powder (Alfa Aesar)
- ii.** Tiyonin (Merck)
- iii.** Metilen mavisi (Merck)
- iv.** Pyronin Y (Merck)
- v.** Rodamin B (Merck)
- vi.** Akriflavin (Merck)
- vii.** Tiyoflavin T (Merck)
- viii.** Brilliant kresil mavi (Merck)
- ix.** Nil mavisi (Merck)
- x.** Nötral kırmızı (Merck)
- xi.** Safranin (Merck)
- xii.** NaNO_2 (Acros)
- xiii.** $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sigma Aldrich)
- xiv.** P_2O_5 (Sigma-Aldrich)
- xv.** H_2SO_4 (Fluka)
- xvi.** H_2O_2 (Riedel-de Haën)
- xvii.** KMnO_4 (Sigma-Aldrich)

- xviii.** Etil alkol (Riedel-de Haën)
- xix.** HI (Sigma-Aldrich)
- xx.** Na_2HPO_4 (Merck)
- xxi.** NaH_2PO_4 (Merck)
- xxii.** $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Merck)
- xxiii.** $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Merck)
- xxiv.** KNO_3 (Merck)
- xxv.** KCl (Riedel-de Haën)
- xxvi.** HCl (Riedel-de Haën)
- xxvii.** NaOH (Riedel-de Haën)
- xxviii.** Sülfanilamid (Sigma-Aldrich)
- xxix.** N-(1-Naftil) etilendiamin dihidroklorür (NED) (Sigma-Aldrich)
- xxx.** $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- xxxi.** $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka)
- xxxii.** $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich)
- xxxiii.** $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
- xxxiv.** $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich)
- xxxv.** $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich)
- xxxvi.** K_2SO_4 (Sigma-Aldrich)

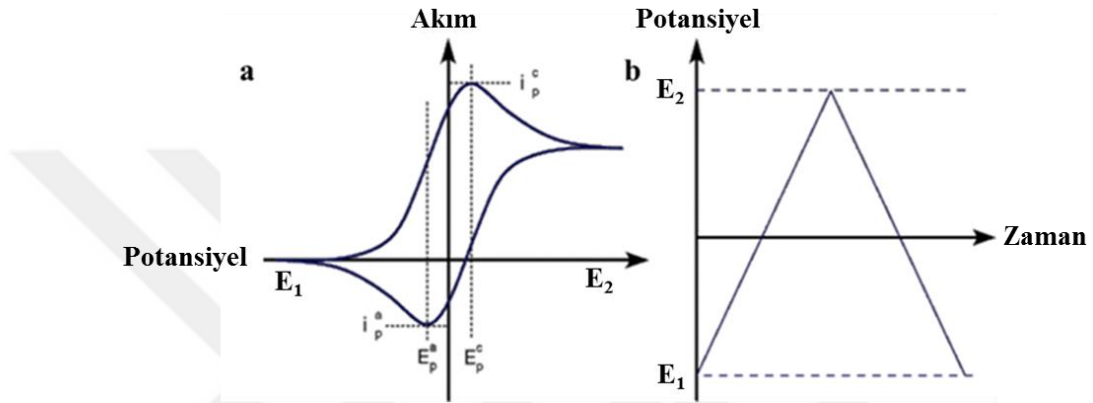
3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

3.2.1.a. Voltametri

Akım-voltaj-derişim ilişkilerinin incelendiği elektroanalitik yöntemlere voltametri denir. Voltametri, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçölmesinden faydalanılarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Voltametrinde elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri uygulanır ve bu

uyarma sinyalleri, yönteme göre karakteristik akım oluşturur. Ayrıca bu yöntemde biri polarlanabilen diğeri polarlanmayan iki elektrot arasına pozitif ya da negatif yönde gittikçe artan bir potansiyel uygulanır ve her bir uygulanan potansiyele karşılık oluşan akım ölçülür. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu, çalışma elektrodunda oluşan akıma karşı, çalışma elektrotunun potansiyelinin grafiği voltamogram'ı verir.



şekil 3.11. (a) Akım-potansiyel eğrisi (b) Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel eğrisi

Voltametri türlerinden olan dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Potansiyel taramasının E_1 ve E_2 potansiyel değerleri arasında yapılması durumunda metot, doğrusal taramalı voltametri; E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra, aynı tarama hızıyla, ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılması durumunda CV olarak adlandırılır (şekil 3.11).

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşınca madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştik e elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarını kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar. CV'de elde edilen pik akımının büyüklüğü

elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir.

Voltamogramlar genellikle voltametrik dalga adı verilen sigmoidal şekilli (S şeklinde) eğrilerdir. Dik artıştan sonra meydana gelen sabit akıma “Difüzyon kontrollü akım” veya “Limit akım (i_l)” denir. Bu akım, analitin kütle transferiyle elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan kaynaklanır. Akımın bu noktadan sonraki azalışı, potansiyel taraması durdurulsa bile aynı şekilde devam eder. Karıştırılan bir çözeltide limit akım genellikle analitin derişimiyle doğru orantılıdır (Eşitlik 3.5). Bu yüzden;

$$I_{\text{Limit}} = k.C_A \quad (3.5)$$

burada, C_A , analit konsantrasyonu; k , bir sabittir. Kantitatif voltametri bu ilişkiye dayanır. Akımın limit akımın yarısına eşit olduğu potansiyele “Yarı pik potansiyeli” denir ($E_{1/2}$). Yarı pik potansiyelleri bazen bir çözeltideki bileşenlerin belirlenmesinde faydalıdır.

25°C’de tersinir bir redoks çifti için pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (Eşitlik 3.6).

$$I_p = 2,69.10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (3.6)$$

Burada, v ; tarama hızı (V/s), i_p ; pik akımı (Amper), D ; türün difüzyon katsayısı (cm^2/s), C ; türün ana çözelti konsantrasyonu (mol/cm^3), n ; aktarılan elektron sayısı şeklinde ifade edilir. Bu eşitliğe göre akım, derişimle ve $v^{1/2}$ orantılıdır. Sabit bir tarama hızı uygulandığında, I_p değeri maddenin derişimi ile doğru orantılıdır ve bundan yararlanılarak kantitatif analiz yapılabilir. Potansiyel ekseninde piklerin pozisyonu redoks prosesinin standart potansiyeli ile ilişkilidir. Redoks çiftinin standart potansiyeli,

$E^\circ = (E_{pa} + E_{pk}) / 2$ eşitliğinden hesaplanır. Ayrıca tersinir bir redoks çifti için;

$$\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| = 2,218 \frac{RT}{nF} \text{ veya } E\Delta = \frac{59,2}{n} \text{ mV } (25^\circ\text{C}) \quad (3.7)$$

eşitliği geçerlidir. CV tekniği ile sistemin tersinirlik testi yapılabilir. Bunun için sistemin bazı kriterlere uyması gerekmektedir (Greef *et al.* 1990). Bu kriterler şunlardır:

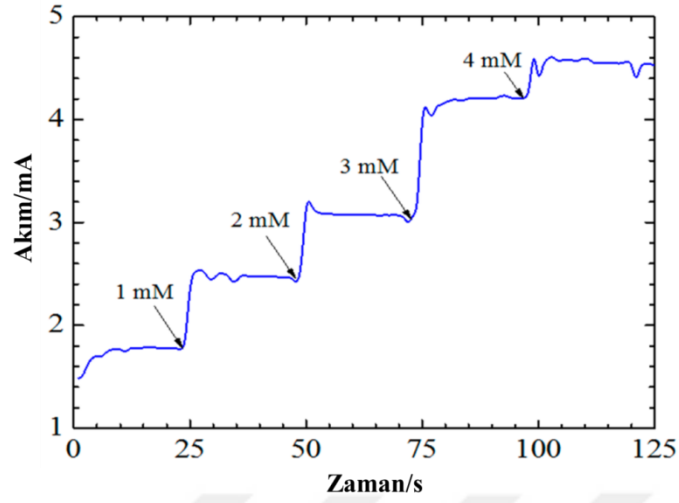
1. $i_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.
2. $E_p^k - E_p^a = 59/n \text{ mV}$ veya $E_p - E_{p/2} = 57/n \text{ mV}$ olmalıdır.
3. E_p , tarama hızı ile değişmemelidir.
4. $i_{pa}/i_{pk} = 1$ olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir.
5. E_p 'ten daha negatif potansiyellerde akım, $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

Bir sistemin dönüşümlü olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir.

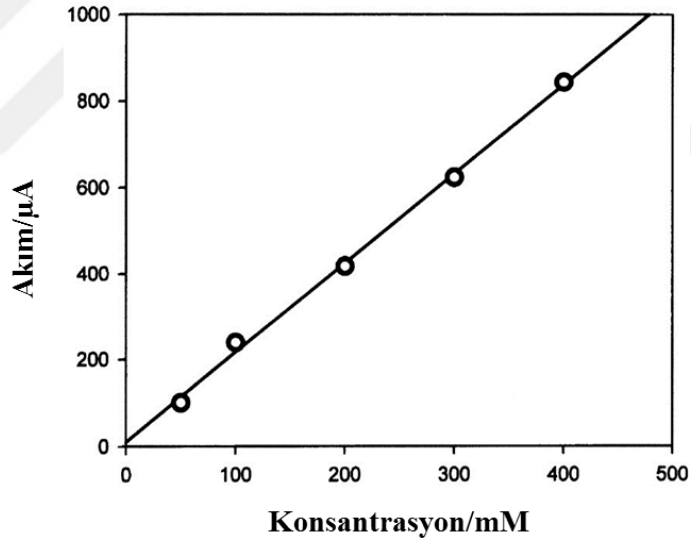
GO/boyar madde ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotların hazırlanmaları, elektrokimyasal aktivitelerinin belirlenmesi ve bu elektrotlar kullanılarak NO_2^- 'nin amperometrik olarak belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda, Epsilon ve Gamry marka işlemsel yükseltgeçli potansiyostatlar kullanılmıştır.

3.2.1.b. Amperometri

Uygulanan sabit bir potansiyelde akım ölçümüne dayanan yöntem amperometrik yöntem denir. Yöntemin duyarlılığı uygulanacak potansiyel değerinin seçimine bağlıdır. Uygulanacak potansiyel değerini bulabilmek için maddenin polarogramının veya voltamogramının alınması yani elektrokimyasal davranışının bilinmesi gerekmektedir. Uygulanacak potansiyel maddenin indirgenme veya yükseltgenme pikinin plato bölgesinden seçilir. Sabit potansiyel uygulandığı için bu yöntem elektroliz gibi de düşünülebilir



Şekil 3.12. Karıştırılan kör çözelti içerisine, ardarda farklı derişimlerde analit çözeltisinin eklenmesiyle elde edilen amperomogram (Marie *et al.* 2015).



Şekil 3.13. Karıştırılan kör çözelti içerisine, ardarda farklı derişimlerde analit çözeltisinin eklenmesiyle elde edilen amperomogram (Zhang *et al.* 2000).

Amperometri yönteminde, reaksiyonun meydana geldiği potansiyelde, konveksiyon koşulları altında analitin elektrokatalitik aktivitesine uygun bir kör çözeltisi içerisine belirli aralıklarla analit ilave edilerek akımda meydana gelen değişimin zamana karşı grafiği elde edilir ve bu grafiğe amperomogram denir (Şekil 3.12). Kör çözeltiye eklenen her farklı analit derişimine karşı amperomogramdan akım belirlenerek

kalibrasyon grafiği oluşturulur (şekil 3.13). Elde edilen doğrunun eğiminden yontemin duyarlılığı ve ayrıca sensörün geręekleřtirdiđi dedeksiyonun doğrusal ęalıřma aralığı belirlenir.

Bu tez kapsamında hazırlanan rGO/Acr kompozit kağıt elektrot NO_2^- 'nin amperometrik tayininde kullanılmıştır. 1500 rpm'de karıştırılan PBS'ye (pH: 5,0) 2 mM NO_2^- ęözeltilisi artan konsantrasyonlarda ilave edilerek zamana karşı akımdaki değişim belirlenmiştir. Elde edilen akım-zaman grafiğinden faydalanılarak doğrusal ęalıřma grafiği hazırlanmıştır. Elde edilen doğrusal ęalıřma grafiğinden ise yontemin duyarlılığı, dedeksiyon limiti ve lineer ęalıřma aralığı hesaplanmıştır. Amperometrik ęalıřma, Gamry marka işlemsel yükseltgeçli potansiyostat cihazı kullanılarak geręekleřtirilmiřtir.

Hazırlanan Acr katkılı grafen kağıt elektrotun geręek numunelerde uygulanabilirliğini belirlemek için musluk suyu numunesi için kantitatif analiz geręekleřtirildi. Değişik konsantrasyon ve hacimlerde NO_2^- içeren musluk suyu numune ęözeltileri pH 5,0 tampon ęözeltilisi ile 50 mL'ye seyreltilerek hazırlandı. Hazırlanan musluk suyu numunelerinin NO_2^- iğeriği hem hazırladığımız Acr katkılı grafen kağıt elektrot kullanılarak amperometrik sensör uygulaması ile hem de kontrol için spektrofotometrik metot kullanılarak geręekleřtirildi.

Spektrofotometrik metotla NO_2^- belirlenmesinde standart yontem olarak diazotizasyon yontemi kullanıldı. Asidik koşullarda NO_2^- iyonlarının, eklenen sülfanilik asitin amino grubu ile reaksiyona girerek daha sonra eklenen NED (N-1Naftil-etilendiamindihidroklorid) ile koyu pembe renkli bir kompleks teşkil eden diazonyum tuzu oluşturuldu. Hem hazırlanan standart NO_2^- ęözeltilerine, hem de musluk suyu numunesine, sülfanilamid ve NED reaktifleri ilave edilerek pembe renkli kompleksler oluşturuldu. Oluşan bu renkli komplekslerin 543 nm'de adsorbans değerleri Beckman Coulter marka spektrofotometre kullanılarak belirlendi. Hazırlanan standart kalibrasyon eğrisinden faydalanarak NO_2^- tayini geręekleřtirildi.

3.2.1.c. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

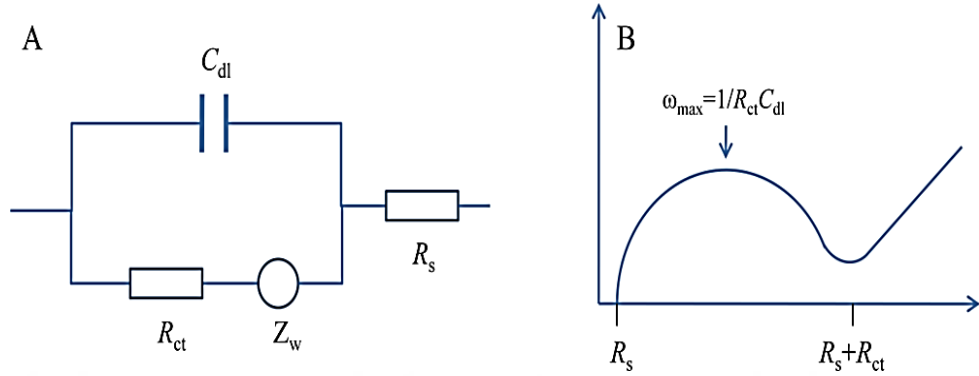
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), malzemelerin elektriksel özelliklerini ve elektronik olarak iletken elektrotlar ile bu malzemelerin ara yüzeylerini karakterize eden yeni ve güçlü bir yöntemdir. EIS, elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak, hem hacim araştırmalarında hem de dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı arayüzey işlemlerinde kullanılabilir. Ayrıca EIS metodu denge veya sabit halde küçük boyutta bir dalga sinyali ölçülen elektrokimyasal hücrenin pertürbasyonuna dayanmaktadır. Pertürbasyon uygulanan potansiyel, uygulanan akım veya hidrodinamik elektrotlarda konveksiyon hızı gibi parametrelerin geniş bir aralığı olabilir. Bu tekniğin temel avantajı pertürbasyonlar, yeterince küçük olduğu sürece cevabın yaklaşık olarak doğrusal olmasıdır (Bard and Faulkner 2001).

EIS temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans ile direnç arasındaki benzerlik; impedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlanır. Eşdeğer devre elemanına bağlı olarak üçlü elektrot sisteminde, en az üç tane değere ihtiyaç vardır. Bunlar;

- Referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında kalan elektrolit çözeltinin direnci (R_e),
- Çift tabaka kapasitansı (C_{dl}),
- Faradayik impedans olarak adlandırılan yük transfer impedansı (Z_f) olarak sıralanabilir.

EIS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları; dirençler (Örneğin; hücredeki çözelti direnci), kapasitörler, indüktörlerdir. EIS'nin en basit devresi Randles devresidir. Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitörüne sahiptir. Şekil

3.14’de Randles devresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.14. (A) Randles devresi (B) Nyquist grafiği

EIS ölçümleri birçok alanda kullanılır. Kullanım alanları; korozyon çalışmaları, metal kaplama çalışmaları, yarıiletken elektrotların özelliklerinin incelenmesi, biyosensör, iletken polimer özelliklerinin incelenmesi, biyolojik sistemler, ince organik film özelliklerinin tespiti, bataryalarda, yarıiletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesi olarak sıralanabilir.

Boyar madde katkılı grafen kompozit kağıt elektrotların elektron transfer direncinin ölçümlerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada, Gamry marka işlemsel yükseltgeçli potansiyostat kullanılmıştır.

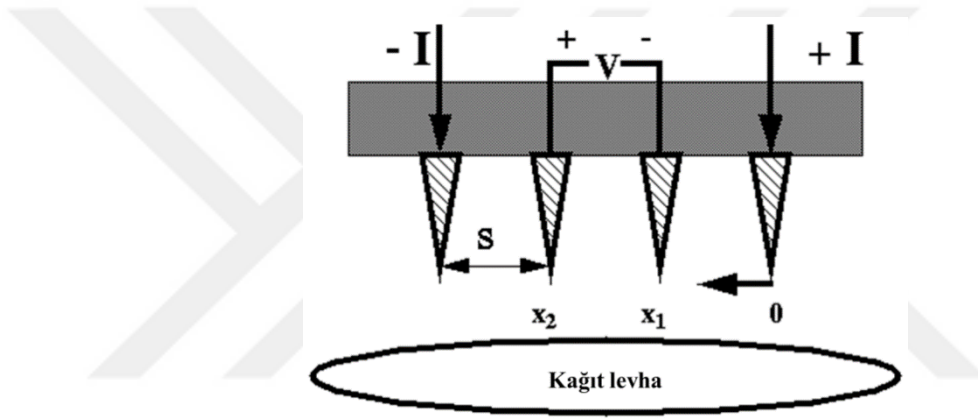
3.2.1.d. İletkenlik ölçüm teknikleri

İletkenlik ya da elektriksel direnç ölçümleri için dört nokta prob tekniği en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Dört nokta probun amacı, herhangi bir yarı iletken malzemenin direncini ölçmektir. İnce film malzemelerin dirençleri genellikle ticari dört noktalı prob kullanılarak ölçülmektedir. Bu problar, aynı zamanda kitle halindeki örneklerin direncini ölçmek için de kullanılabilir. Aynı doğru üzerinde dizilmiş eşit aralıklı dört tungsten tel probu filmin yüzeyine bastırılarak kullanılır. Akım dış iki prob arasında uygulanırken (Dıştaki iki prob arasında sabit bir akım geçirilmektedir), voltaj iç iki prob arasında meydana gelen voltaj düşüşü okunarak iletkenlik ölçülür (Şekil

3.15). Eşitlik 3.8'e göre,

$$\sigma(S/cm) = \frac{\ell}{dW} \cdot \frac{I}{V} \quad (3.8)$$

σ malzemenin iletkenliği, ℓ problar arasındaki uzaklık, d örneğin kalınlığı, W probun uzunluğu, I dış problar boyunca geçirilen akım, V iç problar boyunca meydana gelen voltaj düşüşünü belirtmektedir.



Şekil 3.15. Dört nokta prob yöntemi ile iletkenlik ölçümü

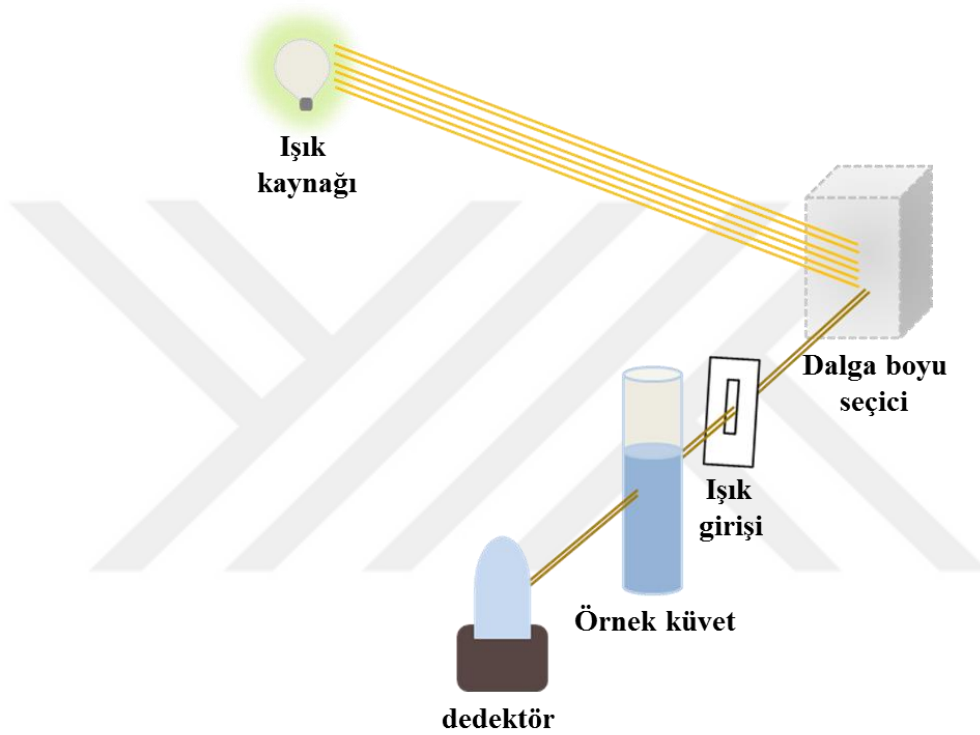
Boyar madde katkılı grafen kompozit kağıt elektrotların yüzey iletkenlik ölçümü için EPP Dört nokta prob kullanılmıştır.

3.2.2. Moleküler absorpsiyon yöntemleri

3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskopisi:

Şekil 3.16'da gösterilen moleküler absorpsiyon spektroskopisi, 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler

absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-görünür bölge spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.



Şekil 3.16. UV-Vis spektrofotometresinin çalışma diyagramı

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisinde molar absorbtivite katsayısı (ϵ) değeri $0-10^5$ aralığında değişir. Herhangi bir pikin ϵ değerinin büyüklüğü, taneciklerin yakalama kesitine ve bir enerji absorpsiyon geçişi olasılığına dayanır. ϵ ve bu parametreler arasındaki bağıntı Eşitlik 3.9’da gösterilmiştir.

$$\epsilon = 8.7 \times 10^{19} \text{ PA} \quad (3.9)$$

P geçiş olasılığını, A kesit hedef alanını (cm^2 olarak) gösterir. Tipik organik moleküller için alan elektron difraksiyonu ve X-ışını çalışmaları ile A değeri yaklaşık olarak

bulunabilir; değeri 10^{-15} cm^2 dolayındadır. Geçiş olasılığı değeri ise sıfırdan bire kadar değişir. Kuantum mekaniğinin izin verdiği geçişler için P değeri 0,1-1 arasındadır ve kuvvetli absorpsiyon bandları elde edilir. Molar absorbtivite 10³'den küçük olan pikler düşük şiddetli pikler olarak sınıflandırılır. Bunlar, oluşum olasılıkları 0,01'den daha küçük olan yasaklanmış geçişlerden meydana gelir.

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerinin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma "Beer-Lambert" eşitliği ile verilir. Eşitlik 3.10'a göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının oranı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile, yani derişim ile, orantılıdır:

$$\text{Log } (I_0/I) = \epsilon bc = A \quad (3.10)$$

A ile c arasında bu basit doğrusal ilişkiden analitik uygulamalarda yararlanılır. Eşitlik 3.11'de gösterilen derişim c, mol L^{-1} , örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir. ϵ , molar sönüm veya molar absorpsiyon katsayısı ya da molar absorptivite olup, birimi $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 'dir; A ise absorbans adını alır.

$$A = \epsilon bc \quad (3.11)$$

Görüldüğü gibi, geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki üstel olup bunun uygulamada kullanılması zordur. Eşitlik 3.12'de A ile T arasındaki basit ilişki;

$$A = -\log T = 2 - \log \%T \quad (3.12)$$

şeklinde olup ve %T, yüzde geçirgenlik adını alır.

UV-görünür bölge ışının absorpsiyonu, çoğunlukla bağlı elektronların uyarılmasıyla sonuçlanır; bunun sonucu olarak da, test edilen maddede bulunan bağların tipleri ile ilişkili dalga boylarında absorpsiyon pikleri elde edilir. Absorpsiyon spektroskopisi bu nedenle bir moleküldeki fonksiyonel grupların teşhisinde ve ayrıca, tipik absorpsiyon bandları veren bileşiklerin kantitatif analizlerinde de uygulanabilir.

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile kullanılan tüm boyar maddelerin ince filmlerinin optiksel karakterizasyonunda, hem de grafen esaslı kompozit elektrot hazırlanması prosedürü esnasında kompozit oranlarının belirlenmesinde yararlanılmıştır. UV-görünür bölge absorpsiyon çalışmaları Shimadzu Europe-UV-3101 PC cihazı ile yapılmıştır.

3.2.2.b. Kızılötesi (IR) spektroskopisi:

Spektrumun infrared bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya $0,78$ ile $1000\text{ }\mu\text{m}$ dalga boylu kısmını kapsar. Moleküler maddeler için IR absorpsiyonu, emisyon ve yansıma spektrumları; moleküllerin bir titreşim ve dönme seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayılarak açıklanabilir.

İnfrared ışınları; ultraviyole, görünür ve X-ışınları gibi elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. İnfrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Dipol moment molekül yük dengesinde meydana gelecek bir bozulmadan veya yük merkezleri arasındaki uzaklığa göre belirlenir. Bağ uzunluğundaki bir değişme veya bağ açılarındaki değişme dipol momentin değişmesine neden olur. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alış-verişi gerçekleşir; bu da "Işının absorpsiyonu" demektir. O_2 , N_2 ve Cl_2 gibi homonükleer türlerin dönmesi

veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorpsiyon yapmazlar.

Bazen normal modların teorik hesaplamasından daha az sayıda pik ortaya çıkar. Bu durumun dört sebebi vardır.

1. Molekülün simetrisi, özel bir titreşimde dipol momentte bir değişmeye yol açmadığında,
2. İki veya daha fazla titreşimin enerjisinin bir birine yakın olduğunda,
3. Absorpsiyon şiddetinin basit yollarla tayin edilemeyecek kadar düşük olması durumunda,
4. Titreşim enerjisinin cihazın aralığı dışında olan bir dalga boyunda olması durumudur.

Bazen de normal modlardan beklenenden daha fazla sayıda pik elde edilir. Temel pikin bazen iki veya üç katı frekanslarda overtonlar oluşabilir. Bazen bir foton iki titreşim modunun aynı anda uyarması sonucunda ortaya çıkan kombinasyon bandları vardır. Bu bandların frekansı iki temel frekansın farkı veya toplamıdır.

Bir moleküldeki atomların birbirine göre yerleşim durumları tam olarak sabit olmayıp, moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme sonucu devamlı değişir. Basit iki veya üç atomlu bir molekül için, böyle titreşimlerin sayısını, özelliğini ve bu titreşimlerle absorplanan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak kolaydır. Böyle bir analiz, çok sayıda atomdan meydana gelen moleküller için imkansız değilse bile, zor olur. Büyük moleküllerde sadece çok sayıda titreşim merkezi bulunmaz, ayrıca bazı titreşim merkezleri arasında etkileşim de söz konusudur ve bu etkileşimlerin de göz önüne alınması gerekir.

Ayrıca, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise, titreşimlerin etkileşimi veya örtüşmesi meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişme olur.

- Gerilme frekansları eğilme frekanslarından büyüktür.
- Küçük atomların frekansı büyüklere nazaran büyüktür.
- Üçlü bağın frekansı ikili ve tekliye göre daha büyüktür.

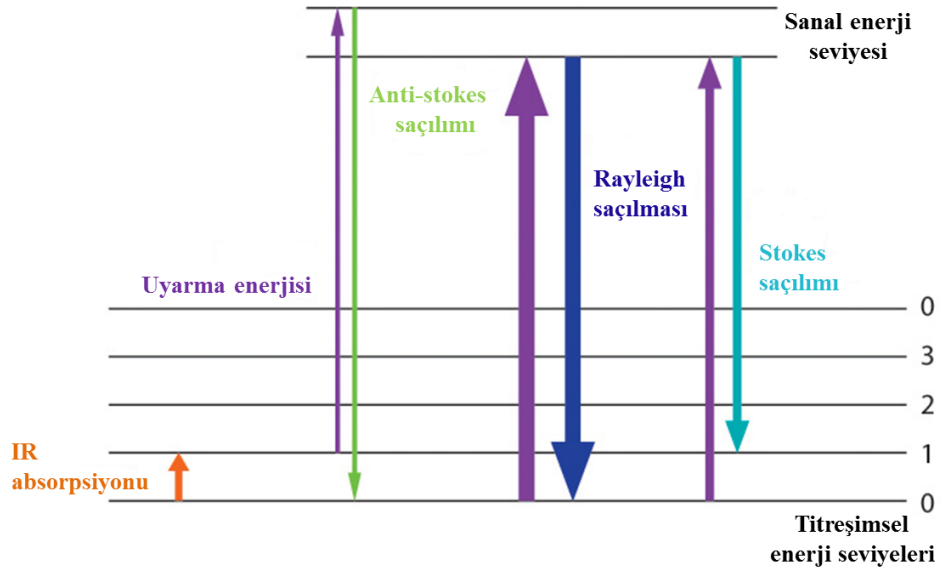
Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi yöntemleri (Specular reflectance, diffüze reflectance) ve Yansıması azaltılmış (Attenuated Total Reflection) FTIR-ATR sistemi ile oldukça ince filmlerin IR'sini almak mümkündür. ATR sistemlerinde yüzeye gönderilen IR ışınları yüzey ile birçok defa temas ettirilerek, daha şiddetli spektrumların alınmasını sağlamaktadır. Specular yansıma yöntemi ile de özellikle ince filmlerin ve düz yüzeylerin IR spektrumları kolaylıkla elde edilebilmektedir.

Yapılan çalışmada boyar madde katkılı grafen müstakil kağıtların yapısal karakterizasyon çalışmalarında Spekular yansıma esasına dayanan FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. IR spektroskopisi çalışmaları Perkin-Elmer Fixed Angle Specular Reflectance marka FTIR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.c. Raman spektroskopisi

Bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesinden sonra, relaksasyon prosesi ışık saçılması olayı ile meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir (Şekil 3.17). Elastik saçılma olayının yanısıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması olarak adlandırılır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim

enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yöneme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir. Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır. Gönderilen fotonun enerjisinin bir kısmı moleküle aktarılıyorsa Stokes, molekülden bir miktar enerji fotona aktarılıyorsa Anti-Stokes hatları oluşur.



Şekil 3.17. Titreşimsel enerji düzeylerinde meydana gelen saçılmalar

Raman saçılmasının teorisine göre olay, IR absorpsiyonla aynı tip kuvantize titreşim değişikliklerinin sonucudur. Gelen ve saçılan ışın arasındaki dalga boyu "farkı" orta-IR bölgeye düşer. Bir taneciğin Raman saçılması ve IR absorpsiyon spektrumları birbirine çok benzer. Bu iki teknik birbirinin tamamlayıcısı niteliğindedir, IR aktif bir grup Raman inaktif, veya Raman aktif bir grup IR inaktif olabilir. Bazı sorunların çözümünde IR yöntem, bazıları içinse Raman yöntemi avantajlıdır. Bu yakın ilişki nedeniyle Raman spektroskopisini incelenmesine bu noktada ağırlık verilecektir. Raman spektrinin IR'den en önemli avantajı suyun spektrayı engellememesidir; Raman spektra

sulu çözeltilerden elde edilebilir. Ayrıca, cam veya kuvarz hücreler kullanılabilir, IR’de olduğu gibi, sodyum klorür veya diğer atmosfere karşı kararsız pencerelerle çalışma zorunluluğu yoktur.

Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün absorplayacağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman hatlarının şiddetleri çok azdır. Eğer molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün absorplayacağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin saçılan ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır. Bu yöntemle rezonans Raman spektroskopisi (RRS) denir. Normal Raman spektroskopisi ile ancak saf sıvı ve katılar ile çok derişik (0,10 M) çözeltilerden sinyal alınabilirken, rezonans Raman spektroskopisi ile 10⁻⁶ M gibi çok seyreltik çözeltilerle bile Raman kaymaları ölçülebilir. Yöntemde gerçekleştiren bu duyarlık artışına ek olarak, bu tür bir uygulamada yöntemin seçimliliği de artar, çünkü rezonans Raman spektrumunda sadece ışığı absorplayan kromofor grubun rol aldığı titreşimlere ait bantların şiddeti artar. Böylece, çok karmaşık bir yapıya sahip moleküllerin sadece kromoforlarla ilgili kaymaları gözlenir ve bunların Raman spektrumları daha basit bir biçimde elde edilir. Rezonans Raman spektroskopisi, floresans özelliği olan moleküller için uygun bir yöntem değildir. Floresans ışınması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman hatları ile örtüşür ve ölçümü güçleştirir. Floresans özelliğine sahip moleküllere Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için Stokes hatları yerine anti-Stokes hatlarının ölçülmesi gerekir, çünkü bir moleküle ait anti-Stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez.

Raman spektroskopisinde kullanılan alet floresans spektroskopisinde kullanılanlara çok benzer. Bunların aralarındaki en önemli fark ışık kaynağıdır. Raman spektroskopisinde ışık kaynağı olarak genellikle lazerler kullanılmaktadır. Raman spektrofotometre 3 ana bileşenden oluşur. Bir (ışın) lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir.

Gerçekleştirilen çalışmada boyar madde katkılı grafen müstakil kağıtların karakterizasyonu için Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Raman spektroskopisi çalışması alpha300 Series Mikro Raman cihazı kullanılmıştır.

3.2.3. X- Işını yöntemleri

3.2.3.a. X-Işınlarının kırınımı (Difraksiyonu)

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen Ultraviyole ışıktan daha yüksek enerjili fakat gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır.

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. İlk kez Max van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir.

Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır. Bu tekniğin ince film analizi için uygun olması, temelde iki nedenden dolayıdır, birincisi; X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki (condensed matter) atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik, yapısal araştırmalarda kullanılmalarını sağlar. İkincisi; X-ışını saçılım teknikleri, yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez.

Katı malzemelerin incelenmesinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup yaklaşık olarak 0,5 ile 2,5 Å arasında değişir. Kristal ve moleküllerdeki atomlar arası mesafeler 0,15-0,4 nm arasındadır. Bu mesafe, 3 keV ve 8 keV arasında foton enerjilerine sahip X-ışınlarının elektromagnetik

spektrum dalga boyuna karşılık gelir. Bundan dolayı, kristal ve moleköl yapıları X-ışınlarına maruz kaldığında, yapıcı ve yıkıcı girişim gibi olgular gözlemlenebilmektedir.

İnce film fiziğinde elektron saçılması, X-ışını saçılmasından daha sık kullanılır, fakat X-ışını saçılması kafes parametrelerinin kesin ölçümlerinin gerekli olduğu yerlerde kullanılır. İki metot arasındaki farklardan birisi, X-ışının daha derin nüfuz derinliğine sahip olması ve X-ışınlarının saçılma noktalarının elektronunkinden 103 kat daha zayıf olmasıdır. X-ışını saçılmasının daha kalın örnekler için uygun olmasının nedeni, daha büyük nüfuz derinliğine sahip olmasıdır. Fakat çok ince örnekler (5nm) için bile saçılma modelleri elde edilebilmektedir. Çok keskin odağa sahip X-ışını tüpü kullanılarak, yoğunluk artırılabilir ve böylece maruz kalma süresi dörtte bir oranında azaltılabilir. Diğer taraftan, saçılma açıları, X-ışınlarında daha büyüktür ve bu kafes parametrelerinin elektronlara nazaran daha kesin olarak belirlenmesini sağlar. Saçılma modelleri, filmin toplam kalınlığı veya belki de altlık tarafından elde edilir, bazı durumlarda altlıkla elde edilmesi, kafes sabitlerinin belirlenmesi için avantaj sağlar.

X-ışını saçılması, filmlerdeki mekanik stres incelemesi için de kullanılabilir. Saçılma çizgilerinin genişliğinden, çok kristalli (polikristal) filmlerdeki kristallerin büyüklüğü a'yı çıkarmak Eşitlik 3.13'e göre mümkündür:

$$a = D \cos \theta \quad (3.13)$$

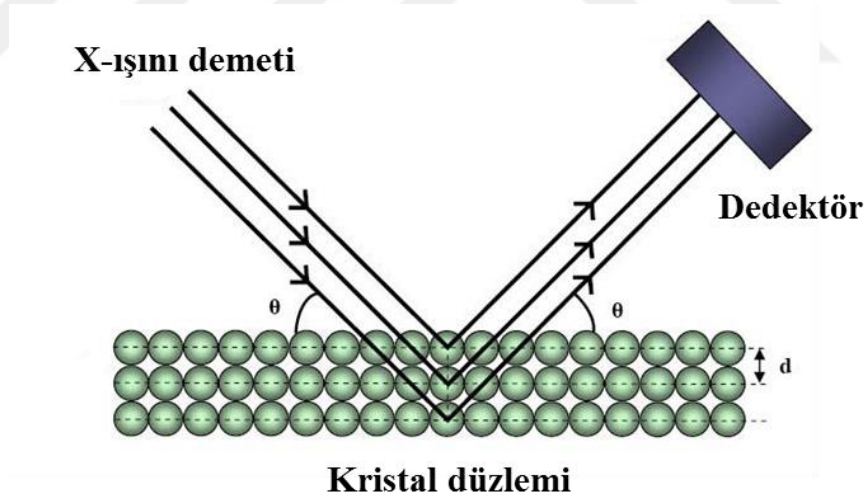
Burada D, maksimum yoğunluğun yarısındaki saçılım çizgisinin acısal genişliği, kullanılan ışığın dalga boyu, θ ise Bragg açısıdır. Bu yolla, 5 ile 120 nm arasındaki kristal boyutları belirlenebilmektedir. Benzer ölçümler, elektron saçılmasında da gerçekleştirilmesine rağmen, bu metot sadece yaklaşık 10 nm'den küçük kristallere uygulanabilir. Bunun nedeni de elektronların çok daha küçük dalga boylarına sahip olmasıdır.

X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri

tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. Şekil 3.18’de X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunun en basit sekli Eşitlik 3.14’de gösterildiği şekildedir:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.14)$$

Bu eşitlikte λ ; kullanılan x-ışınının dalga boyunu, d ; kristalin düzlemler arasındaki uzaklığı gösterir ve n (kırınım mertebesi) ise bir tam sayıdır. Modern X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı (2θ)’nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir.



Şekil 3.18. Bir kristalde X-ışını kırınımına ait temsili gösterim

Scherrer denklemi ile XRD görüntülerinde maksimum pikin elde edildiği bölgeden maddenin kristal büyüklüğü hesaplanabilir. Kristal büyüklüklerinin hesaplanması için kullanılan Scherrer denklemi, Eşitlik 3.15’de verilmiştir.

$$t = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos \theta_B} \quad (3.15)$$

Bu eşitlikte t; kristal büyüklüğü, K; kristal biçimine göre bir sabittir, genellikle 0,89 alınır, λ ; kullanılan x-ışınının dalga boyunu, B; FWHM (full width at half max) pikin yapısındaki maksimum genişlik, θ_B ; Bragg açısı kullanılarak hesaplama yapılmaktadır. Bu tez kapsamında tüm elektrotların kristal yapı karakterizasyonları için Rigaku marka MiniFlex model XRD cihazı ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) kullanılmıştır.

3.2.3.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

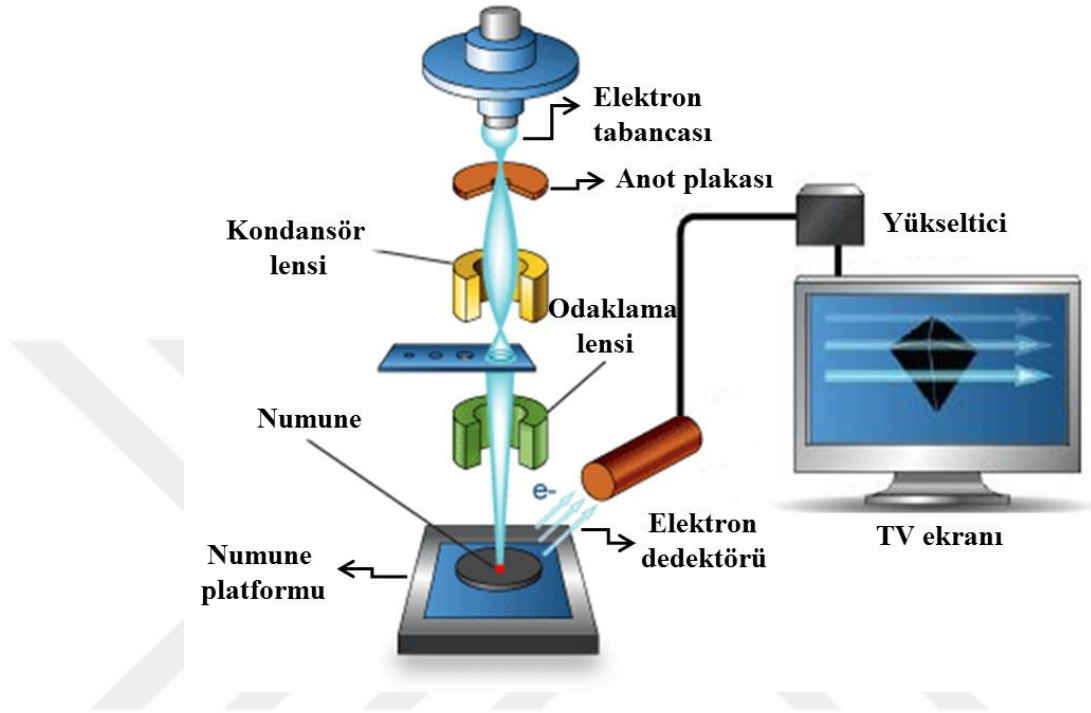
Taramalı elektron mikroskobu veya SEM (scanning electron microscope), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. SEM görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. SEM ile 1 nm'den daha yüksek çözünürlüğe ulaşılabilir. Standart SEM cihazları yüksek vakumda, kuru ve iletken yüzeyleri incelemek için uygundur. Ancak düşük vakumda, nemli koşullarda (çevresel taramalı elektron mikroskobu), çok düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara değişen koşullarda çalışabilen özelleşmiş cihazlar da mevcuttur.

SEM cihazının genel dizaynı Şekil 3.19'da şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi SEM cihazı genel olarak; optik kolon, numune hücresi ve elektronik donanım olmak üzere üç kısımdan oluşur. Mikroskobun optik kolonu içinde;

- Elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası
- Elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot

plakası

- Demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan kondansör ve odaklama lensleri



Şekil 3.19. SEM cihazının genel dizaynı

Numune hücresi; optik kolonun açıldığı bölüm olup; üç boyutta hareket edebilen numune kızıağı ve demet-numune etkileşimi sonucunda oluşan değişik sinyallere duyarlı algılayıcılar'dan meydana gelir. Mikroskobun elektron donanımı; flaman akımı, mercek akımı ve uyarma gerilimini kararlı tutarak demet-numune etkileşimi sonucunda çıkan sinyalleri algılamak ve algılayıcılardan gelen sinyalleri işleyerek numunenin değişik özelliklerini yansıtan görüntülerin oluşumunu sağlamaktadır. Elektron tabancaları, numune üzerine yoğunlaştıracak kadar elektron üreten kaynaklardır.

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Büyütme gücü çok yüksektir. Lif kesitlerinin ve içyapısının incelenmesinde kullanılır. Kaplama

yüzeylerinin karakterizasyonunda SEM kullanılır. Tüm katı malzemelerin mikro ve nano ölçekte yapılarını tayin edebilen ve bu yapıların elementel analizini yapabilen elektron SEM cihazı tüm endüstri sektörlerinde farklı tekniklerle üretilen ya da aynı teknikte farklı firmalar tarafından üretilen malzemelerin karşılaştırılmasında kullanılır.

SEM yöntemi kullanılarak özellikle grafen esaslı kompozit ve hibrit elektrotların gerek yüzey, gerekse yanal kesit görüntüleri elde edilmiştir. Böylece bu elektrotların yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri QUANTA 400F FE-SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.c. Elektron Dağılımlı Spektroskopisi (EDS)

Enerji Saçılım Spektroskopisi (EDS) modern elektron mikroskoplarda analitik karakterizasyon için vazgeçilmez bir cihazdır. Bu cihaz elektron demetinin numuneyle etkileşimi sonunda açığa çıkan, sırasıyla, karakteristik X-ışınlarını ve inelastik olarak numuneyle etkileşmiş olan elektronların enerji kaybı dağılımlarını kullanarak element analizi amacıyla kullanılır. EDS genellikle SEM ile kombine haldedir. Periyodik tablodaki her bir elementin farklı elektronik yapıya sahip olmasının bir sonucu olarak her element elektronik dalgalara farklı bir cevap verecek ve her bir element için salınan ışınların enerjisi farklı olacaktır. EDS ile atom numarası 11 (Na) ve daha yüksek elementlerin kantitatif analizleri gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca EDS 150 eV ve daha yüksek enerji rezolüsyonuna sahiptir.

EDS yöntemi elementlerin % oranlarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. EDS analizleri QUANTA 400F FE-SEM ve ZEISS Sigma Family cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM)

Taramalı tünelleme mikroskobu (STM) yüzey arazi bilgisini nanometre seviyesinde görüntüleyebilen bir mikroskop çeşididir. Gerçek anlamıyla bir mikroskop olmayıp,

direk görüntü alınması mümkün olmayan, yüzey arazi bilgisinin tarama ve değer işleme yöntemleri ile oluşturulduğu bir sistemdir. STM, ilk olarak Binning ve Rohrer tarafından 1982 yılında üretilmiş ve kullanılmıştır. Bu başarı mucitlerine 1986'da Nobel Fizik Ödülünü kazandırmıştır.

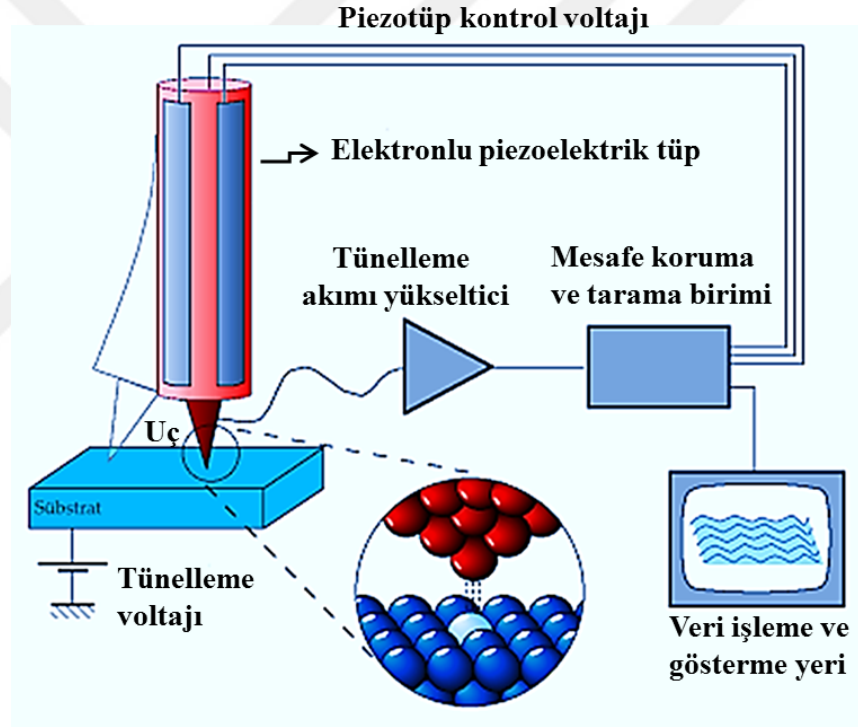
STM'de tarayıcı üzerine yerleştirilen metal uç (Pt-Ir) ile yüzey bilgisi elde edilmek istenen örnek arasında bir gerilim (voltaj) oluşturulur. Uygulanan bu gerilim sayesinde uçtan örneğe bir elektron geçişi sağlanır ve bunun sonucunda bir tünel akımı oluşur. Tünel akımı kullanılarak yüzeyin arazi bilgisi (topoğrafyası) elde edilir. Tünel akımı örnek ile uç arasındaki mesafeye bağlı olduğundan yüzey üzerindeki tepe ve çukurlar görülebilir. Yüzey topoğrafyası incelenecek örnek ile tarama ucu arasında bir tünel akımı akabilmesi için örneğin iletken bir malzeme olması gerekir. Bu nedenle STM sadece iletken örneklerin yüzey arazi yapısını incelemekte kullanılır. Yalıtkan örneklerin topoğrafyası ise atomik kuvvet mikroskobu ile incelenebilir.

Yaklaşırma mekanizması örnek ile uç arasında tünel akımının başladığı mesafeye kadar örneği uca yaklaştırır. Buna kaba yaklaşırma denir. Bu nanometre mertebesinde olan yaklaşmayı gerçekleştirmek için adımlayıcı motorlar, mikro hareket ettiriciler, manyetik sürücüler kullanılabilir. Kaba yaklaşırma sonunda tünel akımı elde edilince bu defa uç piezoelektrik dönüştürücüler tarafından hareket ettirilerek örneğin seçilen bir bölgesinin (pencere) yüzeyi hassas olarak taranır. İstenilen örnek yüzey penceresinin taranması amacıyla tarama ünitesinde x ve y eksenlerinde hareket için gerekli sinyaller üretilir. Bu sinyaller piezoelektrik dönüştürücüye aktararak ucun x-y yönlerinde hareket etmesi sağlanır. Nanoamper-pikoamper seviyesinde olan tünel akımının elektriksel gürültüden etkilenmemesi için bu akım bir ön yükselteç devresinde kuvvetlendirilir.

Genel olarak STM'ler iki ayrı modda çalıştırılabilir:

- Sabit yükseklik modu
- Sabit akım modu

Sabit yükseklik modunda uç yüzeye belirli bir mesafede tutulur ve elde edilen tünel akım değerleri kaydedilir. Bu akım değerleri yüzeyin arazi bilgisi hakkında bilgi verir. Yüksek akımda uç malzemeye daha yakın olur yani yüzeyde bir yükselti vardır. Düşük akımda ise uç yüzeye daha uzak olur yani yüzeyde bir çukur vardır. Bu modda yapılan ölçümlerde, yüzeyi olabildiğince düz olan malzemelerin seçilmesi gerekir. Aksi halde yükseltileri 5-10 Å'dan daha fazla olan yüzeylerde ucun çarparak kırılması kaçınılmaz olacaktır. Bu modelde Z kontrolü (ucun örneğe yaklaşıp uzaklaşması hareketi) uygulanmaz. Bu sayede tarama işlemi daha hızlı gerçekleşir.



Şekil 3.20. STM cihazının genel dizaynı

Sabit akım modundaki ölçümlerde geribesleme ünitesi, tarayıcı yüzey tarama işlemini gerçekleştirirken, tünel akımını sabit tutar. Yüzeydeki arazi değişimlerine göre ucu z ekseninde hareket ettirecek uygun bir sinyal piezoelektrik dönüştürücüye uygulanır, böylece uç Z kontrolü vasıtası ile yüzeye yaklaştırılır veya uzaklaştırılır ve geçen tünel akımının sabit kalması sağlanır. Bu durumda ucu yüzeye yaklaştırıp uzaklaştıran Z kontrol sinyaline ait değerler her bir ölçüm alınan noktada (piksel) kaydedilir. Z kontrol verileri yüzeyin arazi bilgisine göre değişir. Yani tünel akımını

sabit tutmak için, yüzeyde çıkıntı varsa uç geri çekilir, yüzeyde çukur varsa uç ileri hareket ettirilir. Her iki modda da yüzeyin topografyası elde edilir. Sabit yükseklik modunda her bir piksele karşı gelen akım değeri, sabit akımda ise her bir piksele karşı gelen Z-kontrol gerilimi değeri yüzey topoğrafyası hakkında bilgi verir. Şekil 3.20’de STM cihazının genel dizaynı verilmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, farklı tip boyar maddelerin katkılı olduğu grafen esaslı kompozit kağıtların hazırlanması ve hazırlanan kompozit kağıtların elektrokatalitik özelliklerinin kıyaslanması amaçlanmıştır. Bu amaçla modifiye Hummers yöntemiyle sentezlenen GO yüzeyine fenazin (phenazine) grubundan NR ve Saf, fenotiyazin (phenothiazine) grubundan MB ve Thi, fenoksazin (phenoxazine) grubundan NBA ve BCB, ksanten (xanthene) grubundan PyY ve RhB, akridin (acridine) grubundan Acr, tiyazol (thiazole) grubundan ThT boyar maddeleri modifiye edilerek kompozit kağıtlar hazırlandı. Daha sonra boyar madde katkılı GO kompozit kağıtların HI çözeltisi içerisinde indirgenmesiyle oldukça esnek boyar madde katkılı rGO kompozit kağıtlar oluşturuldu. Hazırlanan tüm kompozit elektrotların karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopisi (SEM), elektron dağılımı spektroskopisi (EDS), X-ışınları difraksiyonu (XRD), UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, taramalı tünelleme mikroskopisi (STM), fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), iletkenlik ölçümü, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanıldı. Hazırlanan boyar madde katkılı grafen kağıtlar arasında en yüksek elektrokatalitik özelliğe sahip olan rGO/Acr kompozit kağıt elektrot amperometrik NO_2^- sensör çalışmalarında kullanıldı.

4.1. GO Yüzeyine Tutunan Boyar Madde Miktarının Belirlenmesi

GO yüzeyine tutunan maksimum boyar madde miktarlarını belirlemek için; 1,0 mg GO dispersiyonu hazırlandı ve bu dispersiyon üzerine derişimi bilinen MB çözeltisinden belli hacimde eklendi ve vakum filtrasyon düzeneğinde membran üzerinden filtre edildi ve bol saf su ile yıkandı. Daha sonra süzüntüye geçen boyar madde için UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu alındı. Ayrıca her bir boyar madde için kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. Bu amaç için farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boyar madde çözeltilerine (5×10^{-5} , 1×10^{-5} , 5×10^{-6} , 1×10^{-6} , 5×10^{-7} M) ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları 200-800 nm dalga boyu aralığında oluşturuldu. Hazırlanan kalibrasyon grafiğı ile kıyaslanarak süzüntülerde bulunan boyar madde miktarları

belirlendi. Başlangıçta GO'ya katılan boyar madde miktarı belli olduğu için aradaki farktan 1,0 mg GO'ya adsorbe olan maksimum boyar madde miktarları hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Tablo 4.1'de GO'ya tutunan boyar madde miktarları kıyaslandığında en az adsorplanan boyar madde RhB iken en fazla adsorplanan boyar madde Saf olarak belirlendi. Boyar madde katkılı GO kağıtların hazırlanmasında Çizelge 4.1'de sunulmuş değerler kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. Boyar maddelerin GO'ya adsorplanan maksimum miktarları

Boyar madde	Adsorpsiyon miktarı (mg boyar madde/mg GO)
NR	0,141
Saf	0,149
MB	0,097
Thi	0,129
NBA	0,110
BCB	0,116
PyY	0,115
RhB	0,064
Acr	0,093
ThT	0,118

4.2. Optik İncelemeler

Çizelge 4.1'de gösterilen boyar maddeler katyonik karakterde oldukları için negatif yüklü GO tabakaları ile hem elektrostatik etkileşim, hem de π - π etkileşimi gerçekleştirebilecekleri rapor edilmiştir (Ramesha *et al.* 2011; Zang *et al.* 2012; Luo *et al.* 2016). Bu nedenle yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu boyar maddelerin katyonik yapısı, boya moleküllerinin GO tabakalarına hızlı bir şekilde adsorbe olmasını sağlar (Şinofoğlu *et al.* 2013). Ayrıca fenazin, fenotiyazin, fenoksazin, ksanten, akridin ve tiyazol halkası içeren boyar madde türevlerinin GO ile π - π etkileşimi gerçekleştirdiği rapor edilmiştir (Su *et al.* 2013; Guo *et al.* 2015; Gao *et al.* 2015).

GO tabakaları ile kullanılan tüm boyar maddelerin etkileşimlerini daha iyi anlayabilmek için UV-görünür bölge absorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Optik

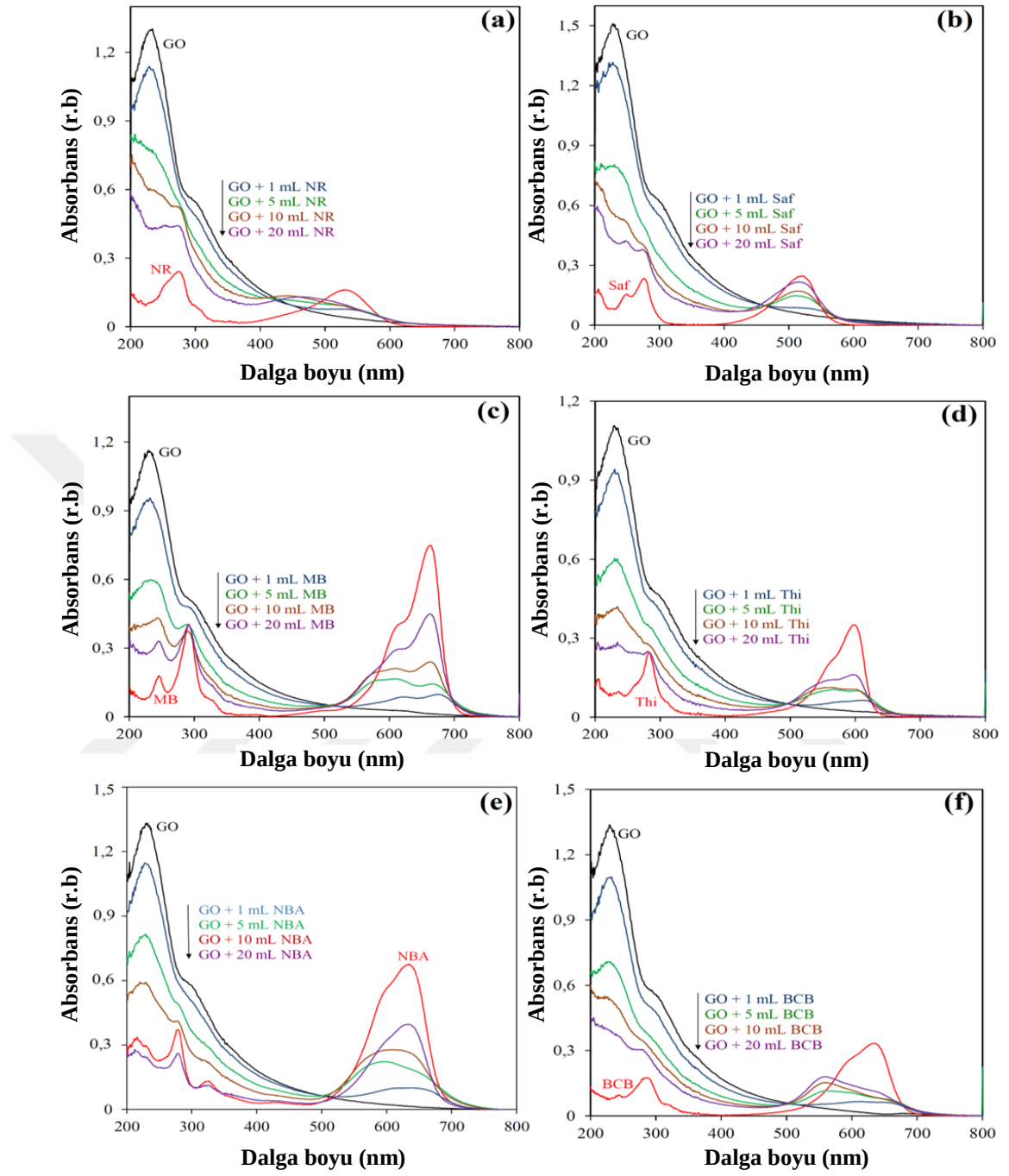
incelemeler, 4,0 mL 1,0 mg/mL GO dispersiyonu üzerine 0,1 mM boyar madde çözeltilerinden farklı hacimlerde ilave edilerek hazırlanan kompozit karışımlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1). GO dispersiyonu, boyar madde çözeltileri ve ayrıca GO/boyar madde karışımları için alınmış UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1’de gösterilmiştir. GO’ya ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 232 nm dalga boyunda oluşan pikin aromatik C=C bağlarının $\pi-\pi^*$ geçişine, yaklaşık 300 nm’de oluşan omuz yapısının ise GO yapısında bulunan C=C, O-C-O, -OH gibi fonksiyonel gruplardan kaynaklanan $n-\pi^*$ geçişine karşılık geldiği rapor edilmiştir (Dağcı *et al.* 2016).

Şekil 4.1’de tüm boyar maddelerin sulu çözeltileri için alınmış UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları da sunulmuştur. Fenazin grubu boyar madde olan NR’nin spektrumunda 530 ve 280 nm’de iki bant mevcuttur (Şekil 4.1.a). Şekil 4.1.b’de gösterilen diğer bir fenazin boyar madde grubuna ait Saf’in sulu çözeltisi 525 ve 280 nm’de iki adet absorpsiyon piki göstermektedir. Fenotiyazin grubuna ait MB molekülüne ait absorpsiyon spektrumunda ise 665 ve 295 nm dalga boyunda var olan iki temel pikin MB’nin karakteristik monomer absorpsiyon pikleri olduğu rapor edilmiştir (Erçarıncı *et al.* 2014) (Şekil 4.1.c). Fenotiyazin grubu diğer bir boyar madde olan Thi çözeltisine ait spektrumunda ise iki karakteristik absorpsiyon pikinin varlığı gözlemlendi. 285 nm dalga boyunda oluşan birinci pikin aromatik halkanın $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık geldiği, 600 nm dalga boyunda oluşan ikinci pikin ise C=N bağının $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık geldiği rapor edilmiştir (Lai *et al.* 2014) (Şekil 4.1.d). Fenoksazin türevi boyar madde olan NBA’nın sulu çözeltisine ait spektrumunda aromatik halkaların uzun dalga boyundaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen pik yaklaşık ~284 nm’de gözlenirken, C=N bağının $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen görünür bölgede ~633 nm’de bir bant gözlemlendi (Şekil 4.1.e) (Shervedani *et al.* 2015). Fenoksazin türevi diğer bir boyar madde olan BCB’nin absorpsiyon piklerinin 637 ve 293 nm dalga boylarına karşılık geldiği belirlendi (Şekil 4.1.f) (Zheng *et al.* 2000; Ensafi *et al.* 2010).

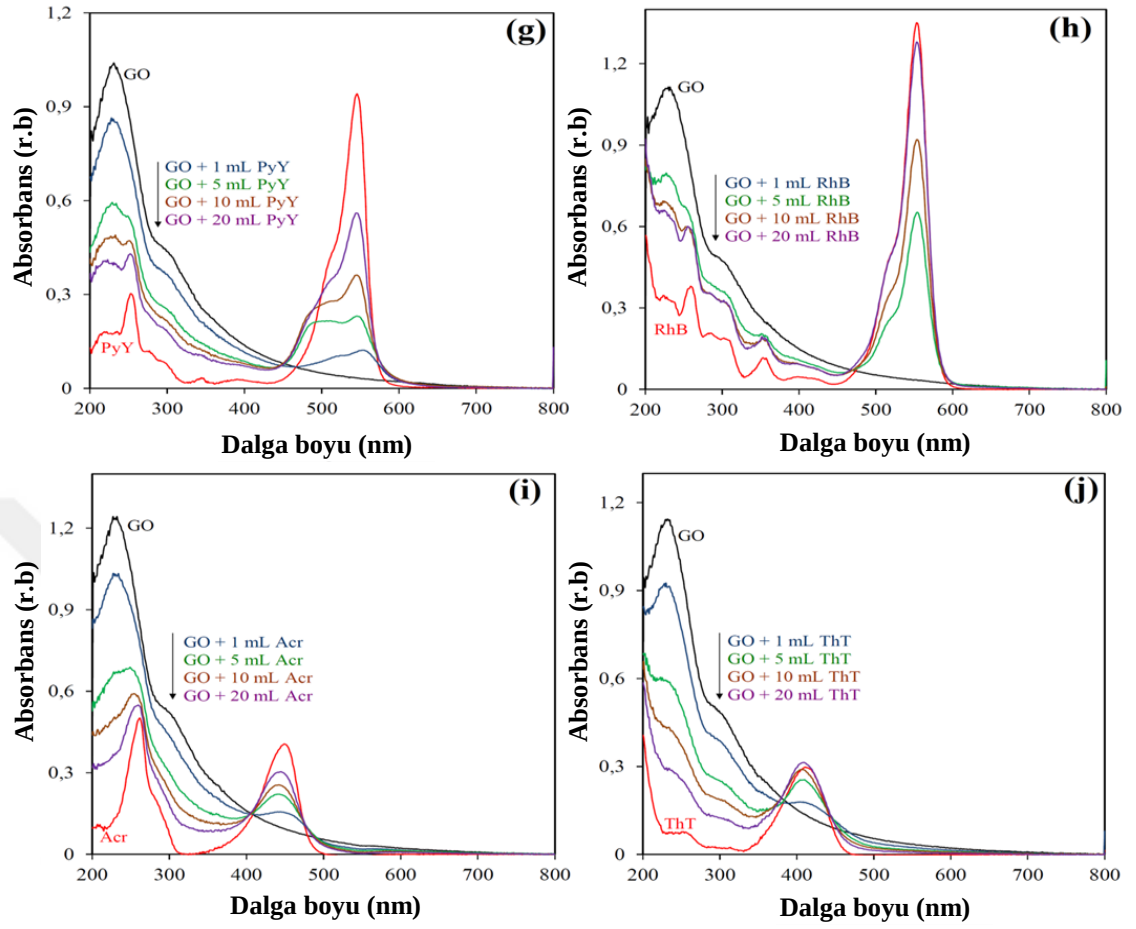
Ksanten türevi boyar madde olan PyY molekülüne ait spektrumunda 544 ve 250 nm dalga boylarında monomer absorpsiyon bantlarının oluştuğu tespit edildi (Şekil 4.1.g).

Ksanten türevi diğer bir boyar madde olan RhB molekülünde ise PyY ile benzer absorpsiyon pikleri göstermektedir. Ana pikler 555 ve 263 nm’de ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.1.h) (Zhang *et al.* 2011; Tang *et al.* 2012). Akridin türevi boyar madde olan Acr molekülünün ana bantları ~454 ve 262 nm’de, tiyazol grubundan olan ThT’nin ise 412 ve 263 nm dalga boylarında maksimum absorpsiyon bantları mevcuttur (Şekil 4.1.i ve j) (Adamus *et al.* 1998; Raj *et al.* 1999; Manivannan *et al.* 2014). Genel olarak boyar madde ana bantlarından daha düşük dalga boylarında omuz yapıları göze çarpmaktadır ki bu yapılar H-agregat oluşumuna atfedilmektedir (Song *et al.* 2012, Kong *et al.* 2012, Shervedani *et al.* 2015, Dağcı *et al.* 2016).

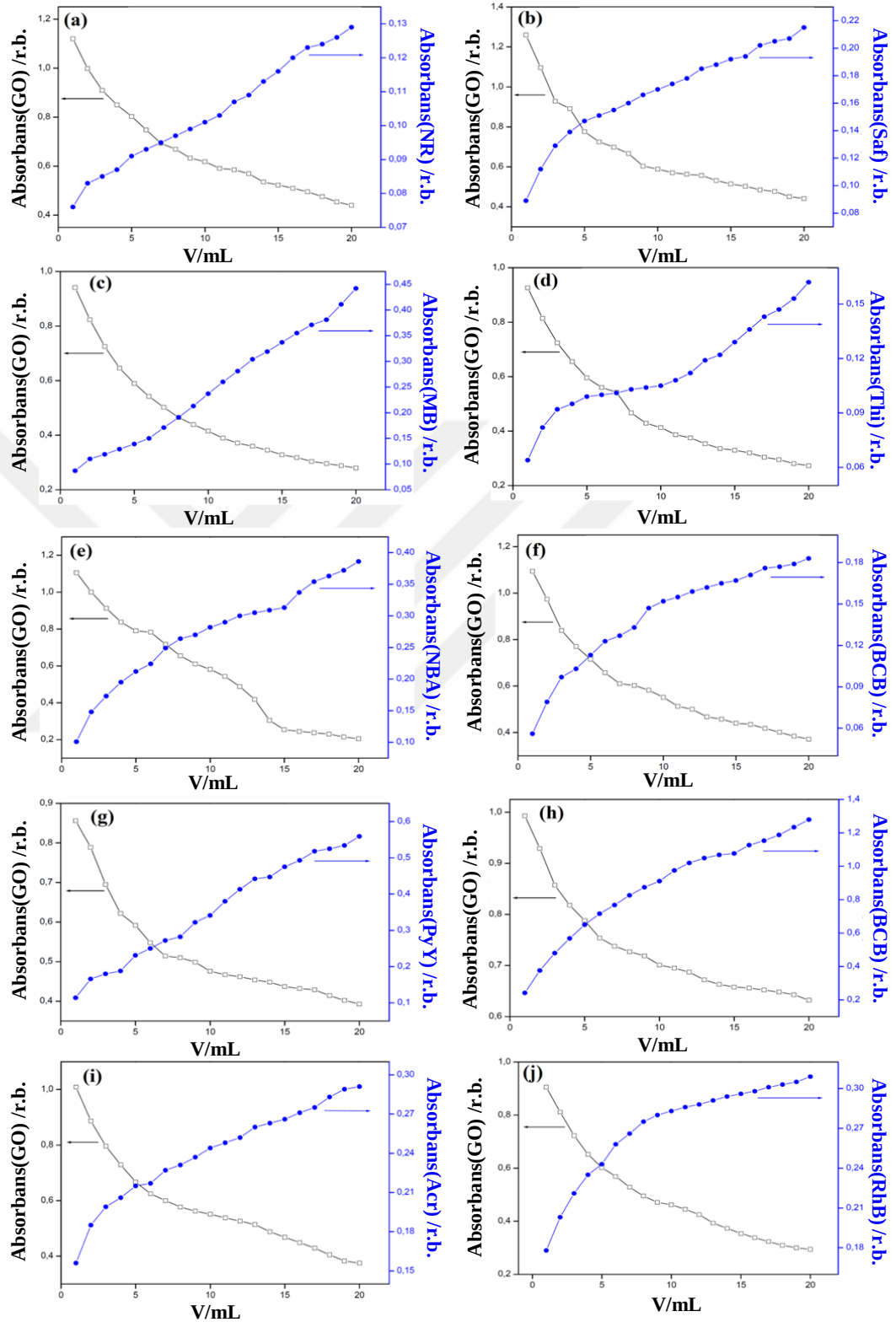
Şekil 4.1’de 4,0 mL 1,0 mg/mL GO dispersiyonuna 0,1 mM farklı boyar madde çözeltilerinden farklı hacimlerde (1, 5, 10, 20 mL) ilave edilerek hazırlanan kompozit karışımların absorpsiyon spektrumları sunulmuştur. GO dispersiyonlarına boyar maddeler ilave edildikçe GO absorpsiyon pik şiddetinin giderek azaldığı ve boyar madde absorpsiyon pik şiddetlerinin ise giderek arttığı Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Belli bir miktar boyar madde ilavesinden sonra GO yüzeyine adsorblanan boya miktarı maksimuma ulaştığı için adsorbe olmadan kalan boyar madde moleküllerinin dispersiyon ortamında serbest bulundukları ve daha fazla eklenen boyar maddelerin adsorbe olmuş şekilde değil de, çözünmüş boya şeklinde davrandığı anlaşılmaktadır. Boyar maddelerin GO dispersiyonuna ilavesi ile meydana gelen değişimi daha iyi inceleyebilmek için şekil 4.1’deki spektrumlardan faydalanılarak Absorbans-hacim grafikleri çizilerek Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’de gösterilen bütün absorbans değişim grafikleri incelendiğinde GO dispersiyonuna eklenen boyar madde miktarları arttıkça GO’nun absorbans değerlerinin giderek azaldığı, boyar maddelerin absorbans değerlerinin ise giderek arttığı gözlenmektedir. Bu durum boyar maddelerin GO tabakaları üzerine kuvvetli şekilde adsorpsiyonunu işaret etmektedir.



Şekil 4.1. (devam)



Şekil 4.1. 4,0 mL 1,0 mg/mL GO dispersiyonuna 0,1 mM ((a) NR, (b) Saf, (c) MB, (d) Thi, (e) NBA, (f) BCB, (g) PyY, (h) RhB, (i) Acr, (j) ThT) boyar madde çözeltisinden (0, 1, 5, 10, 20 mL) hacimlerde ilave edilerek hazırlanan kompozit karışımların ve ayrıca sadece boyar maddeler için alınmış UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.2. 4,0 mL 1,0 mg/mL GO dispersiyonuna 0,1 mM ((a) NR, (b) Saf, (c) MB, (d) Thi, (e) NBA, (f) BCB, (g) PyY, (h) RhB, (i) Acr, (j) ThT) boyar madde çözeltisinden farklı hacimlerde ilave edilmesiyle GO bandı ve boyar madde için uzun dalga boyundaki ana bant için değişim gösteren Absorbans-hacim grafikleri

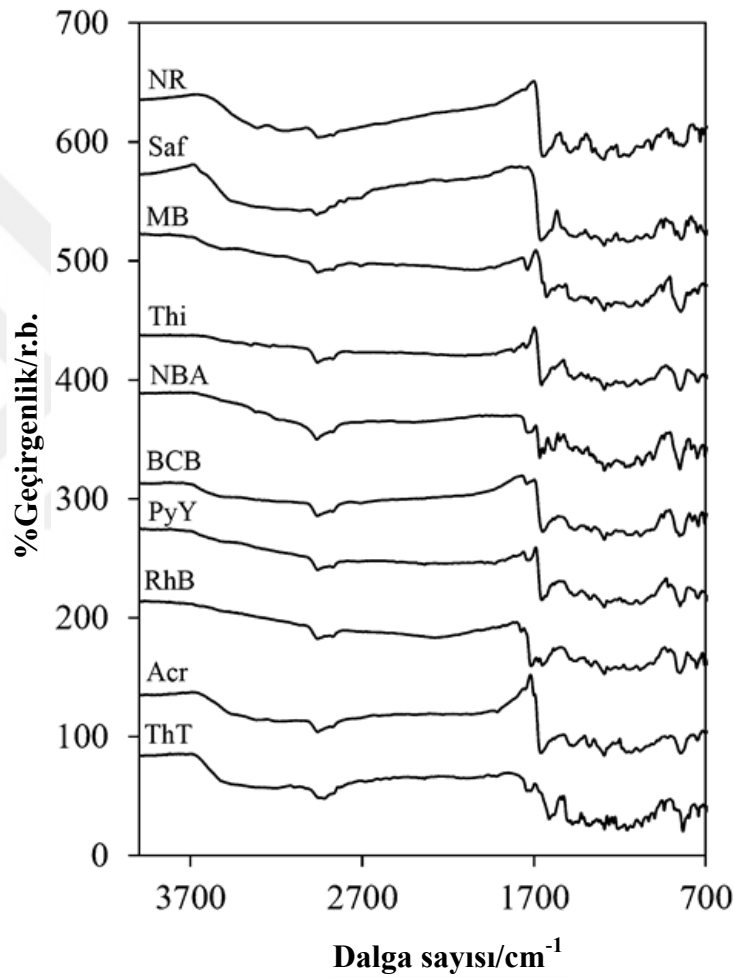
4.3. Kompozit rGO/boyar Madde Kağıt Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonları

GO/boyar madde kompozit kağıt elektrotların hazırlanması için önce 40 mL 1,0 mg/mL GO dispersiyonu üzerine Çizelge 4.1’de verilen değerlerine göre uygun miktarlarda 0,1 mM boyar madde çözeltileri eklendi ve karıştırıldı. Hazırlanan kompozit karışımlara 1 saat boyunca ultrasonikasyon işlemi uygulanarak GO tabakaları ile boyar madde moleküllerinin iyi bir şekilde etkileşmesi sağlandı. Kompozit karışımlar vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak membran üzerinden filtre edildi. Filtrasyon işleminden sonra membran üzerinde oluşan kompozit kağıt bol miktarda distile su ile yıkanarak GO tabakaları üzerine adsorbe olmadan kalan boyar madde moleküllerinin kompozit yapıdan uzaklaşması sağlandı. Daha sonra membran üzerindeki kompozit yapı atmosfer koşullarında kurutulduktan sonra sıyrılarak ayrıldı ve böylece oldukça esnek olan GO/boyar madde kompozit kağıtlar müstakil olarak elde edildi. rGO/boyar madde kompozit kağıtların hazırlanma aşamasında ise elde edilen GO/boyar madde kompozit kağıtlar HI çözeltisi içerisinde 1 saat boyunca bekletilerek indirgeme işlemi gerçekleştirildi (Pei *et al.* 2010). Elde edilen indirgenmiş kompozit kağıtlar sırasıyla bol miktarda distile su ve etanol ile yıkandıktan sonra, etanol çözeltisinde yarım saat sonikasyon işlemi uygulanarak kompozit yapıya difüze olmuş HI moleküllerinin uzaklaşması sağlandı. Elde edilen rGO/boyar madde kağıt elektrotların görünümü Şekil 3.10’da sunulmuştur. Hazırlanan GO/boyar madde ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotların karakterizasyonu için FTIR, Raman, SEM, EDS, XRD, iletkenlik ölçümü, dönüşümlü voltametri ve EIS teknikleri kullanıldı.

4.3.1. FTIR spektroskopisi

FTIR speküler reflektans spektroskopi analizleri ile farklı boyar maddeler, GO, GO/boyar madde kompozitlerindeki bağ yapıları ve fonksiyonel gruplar incelenmiştir (Şekil 4.3 ve 4.4). Şekil 4.3’de gösterilen boyar maddelerin FTIR spektrumları incelendiğinde literatürle uyumlu olduğu görülmektedir (Atta *et al.* 2005; Zhang *et al.* 2012). Tüm spektrumlarda yaklaşık 3000 cm^{-1} ’de ortaya çıkan piklerin aromatik

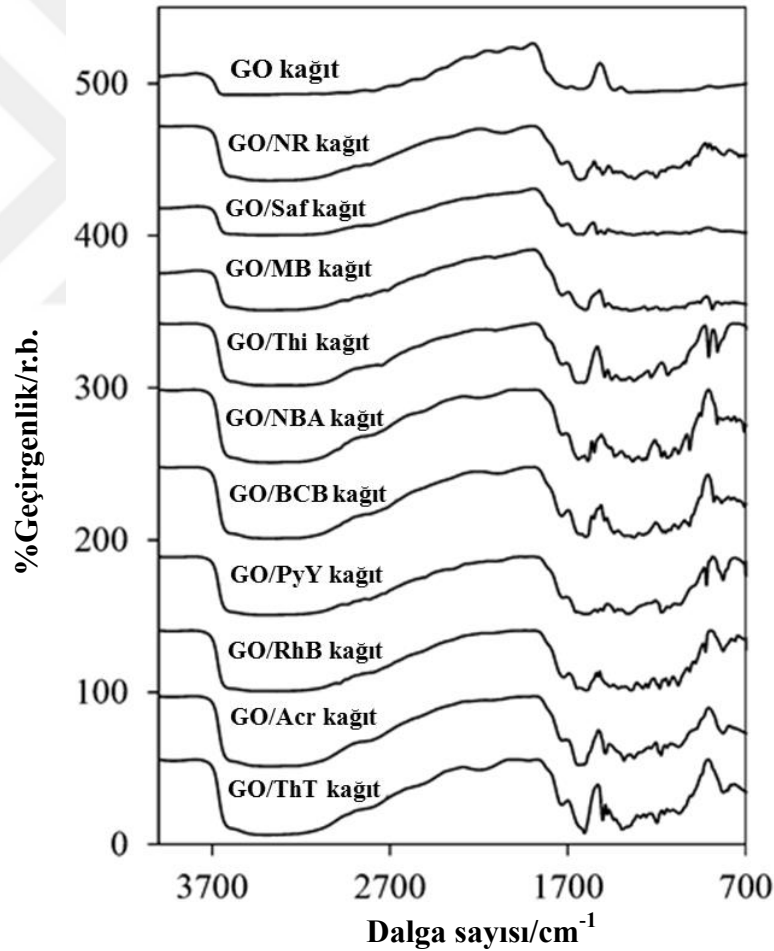
yapıdaki C-H gerilimine ve yaklaşık 1600 cm^{-1} dalga sayısında bulunan piklerin ise aromatik C-C gerilme titreşimlerine ait olduğunu tahmin edilmektedir. Aynı zamanda yaklaşık 3300 ve 1650 cm^{-1} değerlerinde bulunan piklerin N-H gerilimine karşılık geldiği öngörülmektedir (Gan *et al.* 2011; Song *et al.* 2012; Kong *et al.* 2012; Ensafi *et al.* 2015; Zhang *et al.* 2016).



Şekil 4.3. Boyar maddelerin KBr ile hazırlanmış ince filmlerine ait FTIR speküler reflektans spektrumları

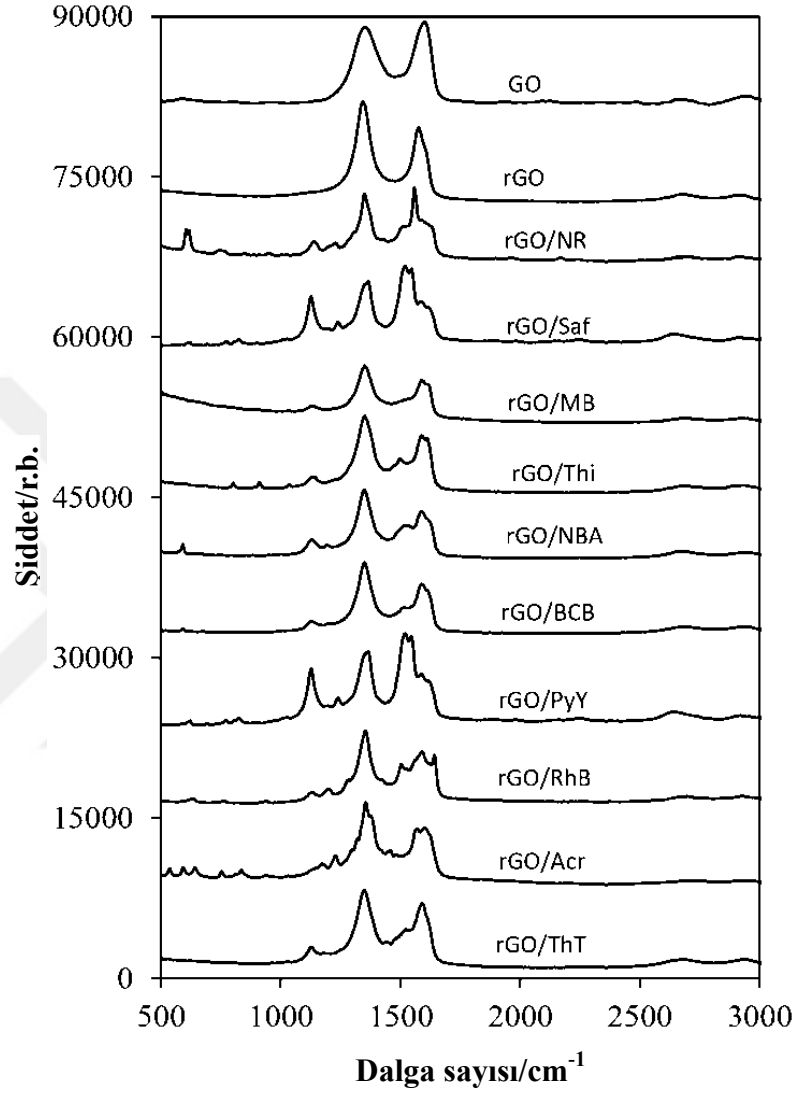
GO dispersiyonu ve GO/boyar madde dispersiyonlarının vakum filtrasyon yöntemi ile süzülerek elde edilen GO ve GO/boyar madde kompozit kağıtların FTIR reflektans spektrumları Şekil 4.4’de verilmiştir. GO’nun FTIR reflektans spektrumu 3500 cm^{-1} dalga sayısında oluşan geniş ve şiddetli pikin –OH gerilimine, 1700 cm^{-1} değerinde

karboksil gruplarında bulunan C=O bağının gerilim titreşimine, 1630 cm^{-1} dalga sayılarında grafen omurgasında bulunan C=C bağının gerilim titreşimine karşılık gelen pikleri içermektedir (Zissis *et al.*1978). Burada grafitin başarılı bir şekilde oksidasyonunun gerçekleştiği ve GO yüzeyinde birçok hidrofilik grubun oluştuğu açıktır. GO/boyar madde kompozit kağıtlar ile GO'nun FTIR spektrumları kıyaslandığında, özellikle düşük dalga sayılarında oluşan piklerin GO yapısına bağlanan boyar maddelerin fonksiyonel gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. FTIR sonuçlarında oluşan yeni piklerin varlığı GO yüzeyine boyar maddelerin başarılı bir şekilde adsorplandığını göstermektedir.



Şekil 4.4. Kompozit kağıtların FTIR speküler reflektans spektrumları

4.3.2. Raman spektroskopisi



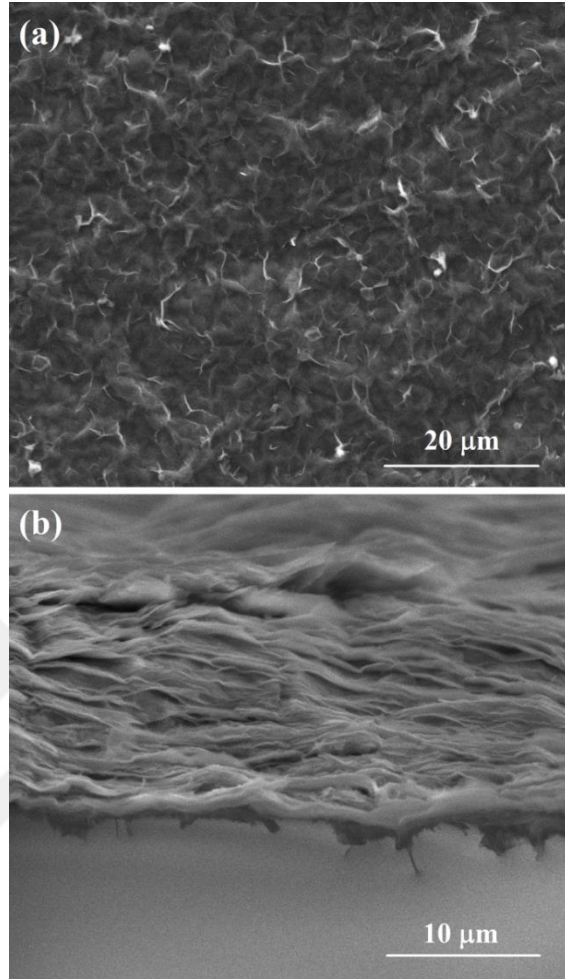
Şekil 4.5. Kompozit kağıtlar için alınan Raman spektrumları

Karbon nanomalzemelerin yapısal özelliklerinin incelenmesinde Raman spektroskopisi kullanılmaktadır. Raman spektroskopisi, grafen tabakalarının sayısını ve kusur yoğunluğunu belirlemek için tahribatsız, hızlı ve kesin bilgi veren bir tekniktir. Şekil 4.5’de kimyasal olarak GO’nun indirgenmesiyle elde edilen rGO’da meydana gelen değişim Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Tüm Raman spektrumlarında 1580 cm^{-1} ’de meydana gelen G (sp^2) bandı düzenli/aromatik yapıları ifade ederken, 1350 cm^{-1} ’de görülen D (sp^3) bandı ise karbon yapının düzensizliklerini, amorf yapıları

ve oksidasyon sonucunda bozulan kusur yapılarını göstermektedir (Tiyek *et al.* 2016). D bandının ikinci derecesi olan 2700 cm^{-1} 'de ortaya çıkan 2D (G') bandı, overtone bandı olarak adlandırılır ve grafen tabakalarının sayısı 2D bandı ile açıklanır. Grafenin tabaka sayısı azaldığında 2D band yoğunluğu artar. Şekil 4.5'den görüleceği gibi 2D bandının şiddeti oldukça düşüktür ve bu durum numunelerin tamamının vakum filtrasyon ile oluşturulan çok tabakalı kompozit yapısından kaynaklanmaktadır. D pikinin şiddeti (I_D) düzensiz yapıları, G pikinin şiddeti (I_G) ise düzenli yapıları ifade etmektedir. Raman spektrumundaki GO yapısının I_D/I_G oranı $\sim 0,95$, rGO yapısının I_D/I_G oranı ise $\sim 1,40$ olarak tespit edilmiştir. Bu durum indirgenme işlemi sonucu fonksiyonel grupların ($-C=O$, $-C-OH$, $-C-O$) uzaklaşması ile yeni kusurların oluştuğunu ve kusurlu yapı miktarının arttığını göstermektedir. Şekil 4.5'de gösterilen rGO/boyar madde kompozit kağıtlara ait Raman spektrumlarından belirlenen I_D/I_G oranlarının çoğu boyar maddelerle katkılama sonucu yaklaşık sade rGO ile aynı olduğu hesaplanmıştır. Bu durum ise kompozit yapıda grafenin kafes yapısını koruduğu anlamına gelmektedir. rGO/boyar madde kompozit kağıtlara ait Raman spektrumları incelendiğinde grafenden kaynanlanan D ve G bantlarının yanı sıra Şekil 4.5'de görülen boyar maddelere ait piklerin özellikle düşük dalga sayısı değerlerinde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda boyar maddelerin grafen yapısına başarılı bir şekilde katkılındığı belirlenmiştir.

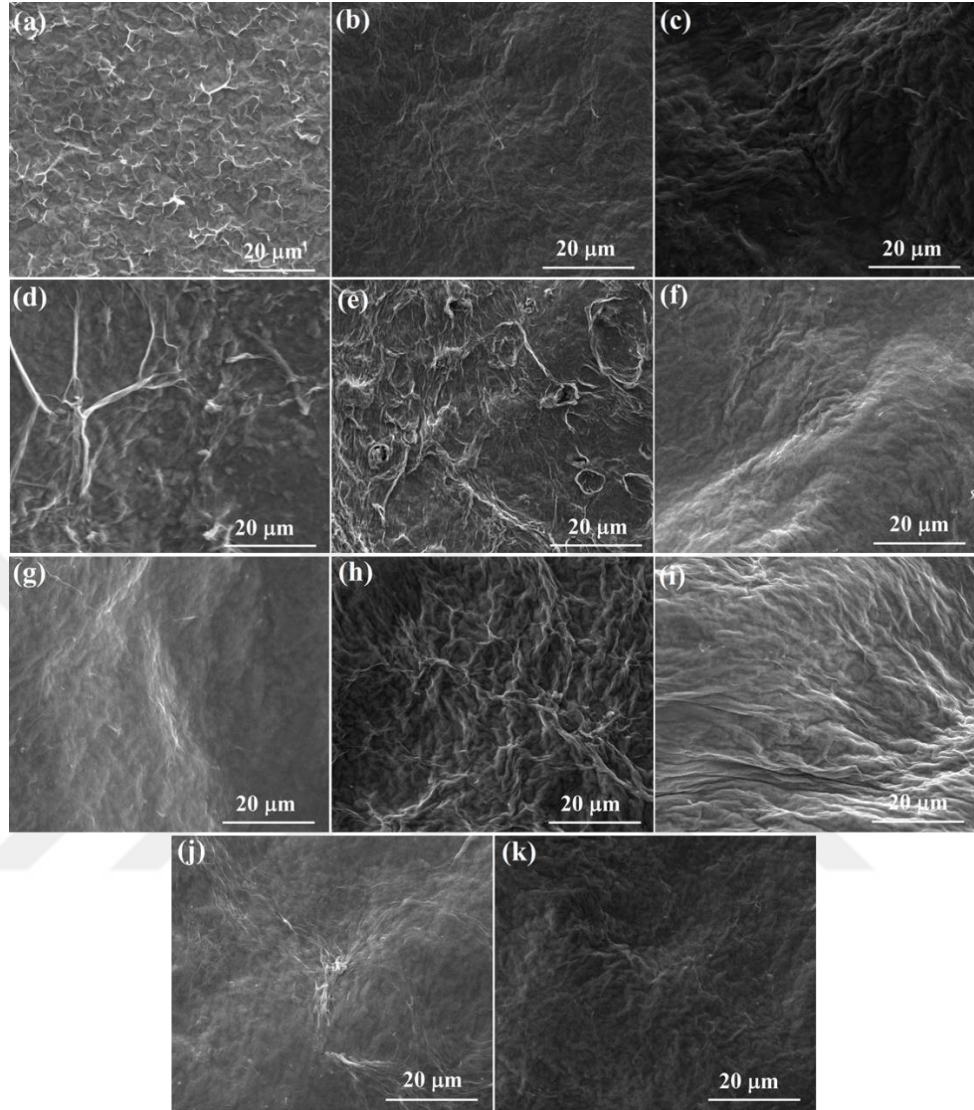
4.3.3. SEM ve EDS analizleri

Hazırlanan grafen esaslı kağıt elektrotların yüzey karakterizasyonu için SEM tekniği kullanılmıştır. Şekil 4.6.a'da GO kağıta ait yüzey SEM görüntüsü incelendiğinde GO tabakaları vakum işlemi sırasında, katmanlı bir yapı oluşturduğu için kompakt bir yüzeye sahip olduğu dikkat çekmektedir. GO yüzeyinde oluşan kıvrımlı yapıların sebebi ise oksijen içeren fonksiyonel gruplardan ve bunun sonucunda oluşan yapısal kusurlardan kaynaklanmaktadır (Ramanathan *et al.* 2008). Şekil 4.6.b'de GO kağıta ait yan kesit SEM görüntüsü incelendiğinde ise vakum etkisi altında grafen katmanlarının tabaka tabaka organize olmuş yapısı net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.6. GO kağıta ait (a) yüzey (b) yan kesit SEM görüntüsü

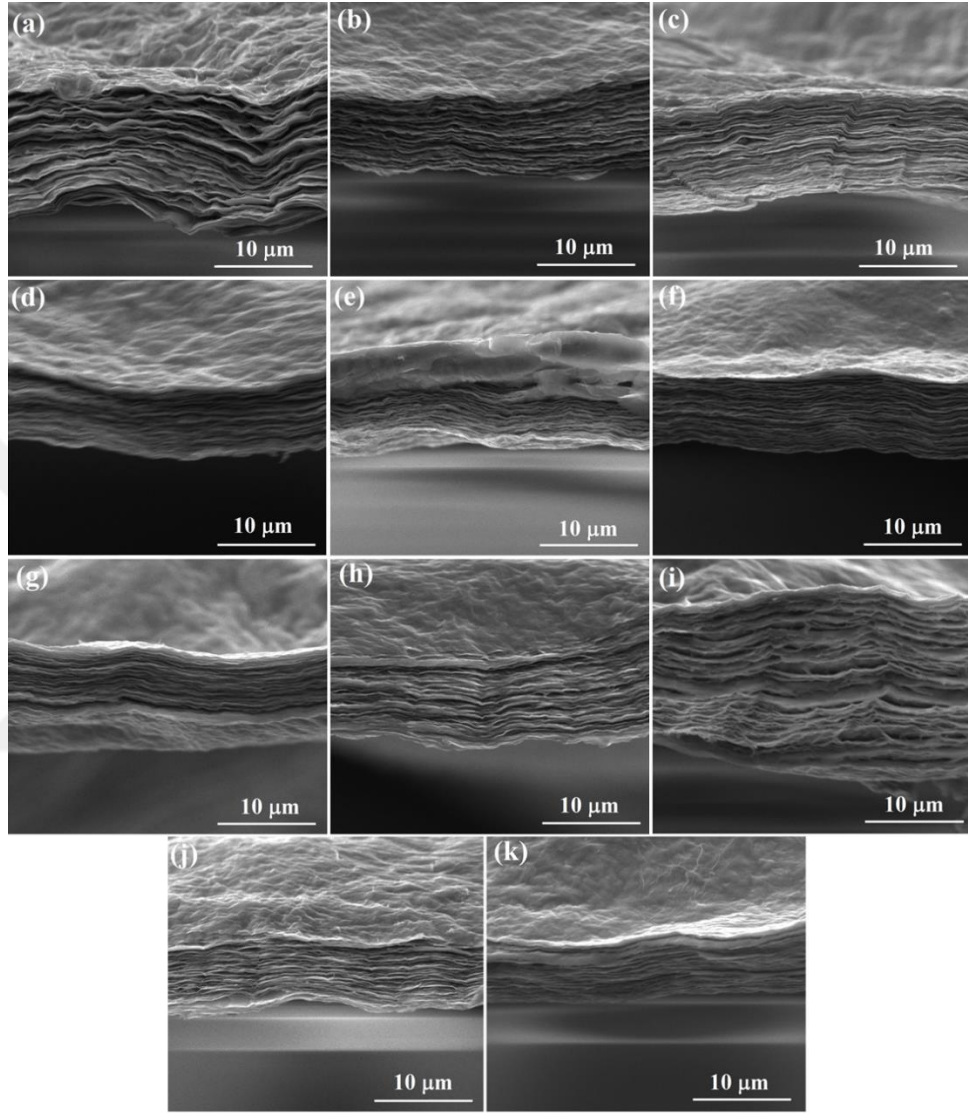
Şekil 4.7’de rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıtlara ait yüzey SEM görüntüleri sunulmuştur. HI ile indirgenmiş rGO kağıta ait yüzey SEM görüntüsü incelendiğinde indirgenme sonrası grafenin homojen, buruşuk yüzeyli ve birbirine benzer, rastgele dağılmış ince katmanları görülmektedir (Şekil 4.7.a). Şekil 4.7.b-k’da bulunan rGO/boyar madde kompozit kağıtlara ait SEM görüntülerinde ise grafenin kıvrımlı yapısını koruduğu, fakat GO yüzeyine adsorbe olan boyar maddelerin grafen yapısının morfolojisini değiştirdiği ve genel olarak homojenliğini bozduğu gözlemlendi. Her bir boyar maddenin GO kağıta katkılanması ile farklı morfolojik etkiye sahip yapıların ortaya çıktığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.7. (a) rGO (b) rGO/NR (c) rGO/Saf (d) rGO/MB (e) rGO/Thi (f) rGO/NBA (g) rGO/BCB (h) rGO/PyY (i) rGO/RhB (j) rGO/Acr (k) rGO/ThT kompozit kağıtlara ait yüzey SEM görüntüleri

Şekil 4.8’de ise rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıtlara ait yan kesit SEM görüntüleri verilmiştir. HI ile indirgenmiş rGO kağıta ait yan kesit SEM görüntüsü incelendiğinde de rGO kağıtta indirgenme işlemi sonrası -OH, C=O, C-O-C gibi fonksiyonel gruplar elimine edildiği için grafen katmanlarının daha belirginleştiği ve tabaka tabaka organizasyonun arttığı görülmektedir (Şekil 4.8.a). rGO/boyar madde kompozit kağıtlara ait yan kesit SEM görüntülerinde ise tabakalı yapının korunduğu açıktır (Şekil 4.8.b-k). Genel olarak boyar madde katkılanması sonucu rGO kağıt ile kıyaslanırsa kağıt yapısında paketlenmenin iyileştiği ve en iyi paketlenmenin özellikle

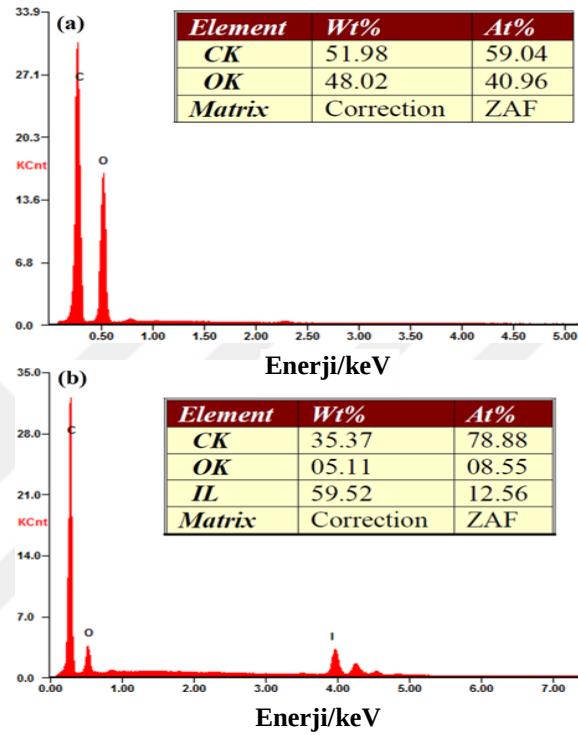
NR, NBA, PyY ve Acr katkılanması sonucu ortaya çıktığı söylenebilir.



Şekil 4.8. (a) rGO (b) rGO/NR (c) rGO/Saf (d) rGO/MB (e) rGO/Thi (f) rGO/NBA (g) rGO/BCB (h) rGO/PyY (i) rGO/RhB (j) rGO/Acr (k) rGO/ThT kompozit kağıtlara ait yan kesit SEM görüntüleri

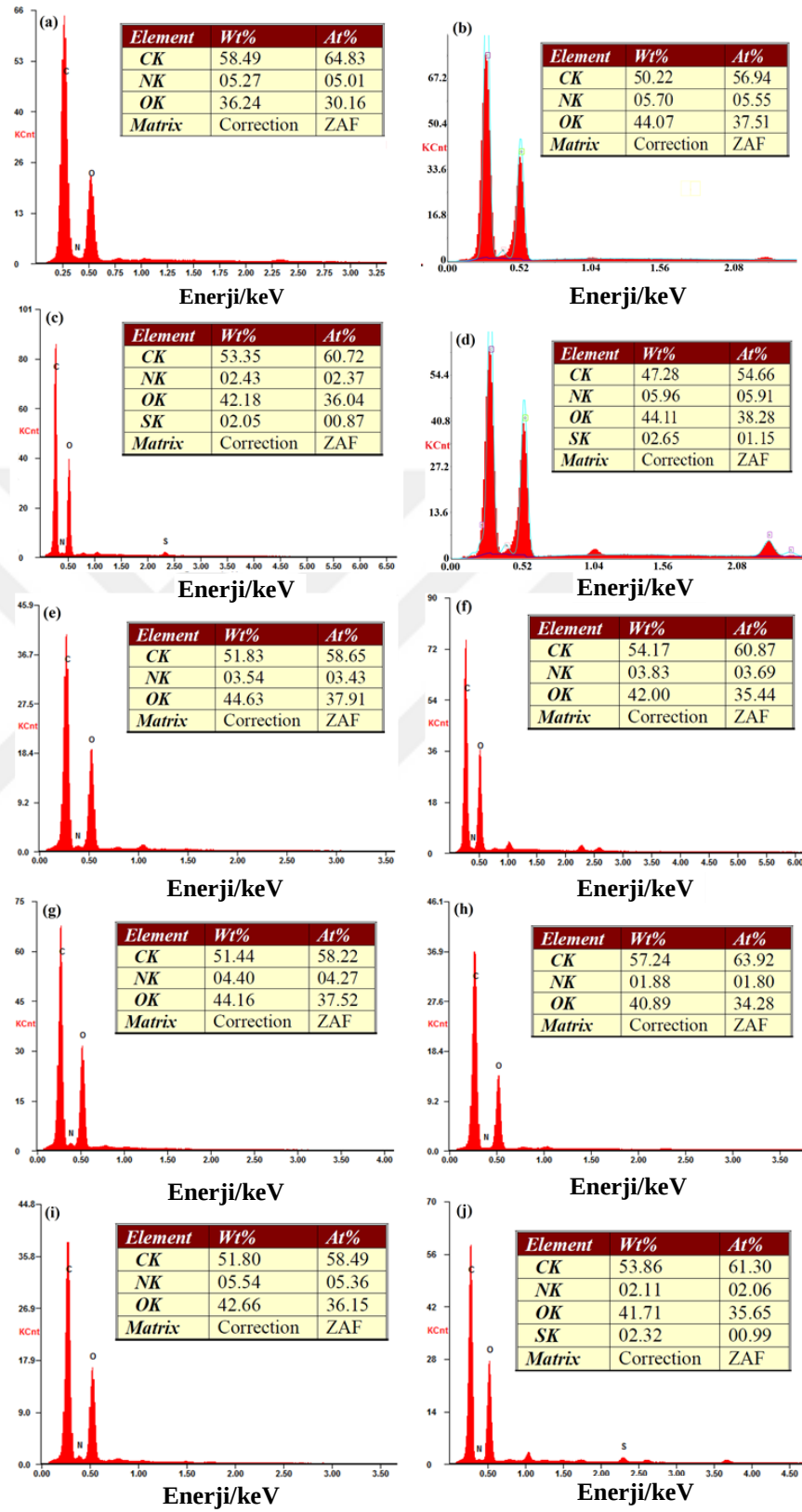
Şekil 4.9.a ve b’de gösterilen GO ve rGO kağıtlara ait EDS spektrumları incelendiğinde, GO kağıtta %40,96 olan oksijen oranının rGO kağıtta %8,55 oranına azaldığı belirlenmiştir. GO kağıt için C/O oranı 1,44 iken bu oran rGO kağıtta 9,23 olduğu hesaplandı. Bunun nedeni, GO yapısında bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenme işlemi sonucu yapıdan uzaklaştırılmasıdır ve indirgenme işleminin başarılı

bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir. GO kağıdı indirgemek için HI çözeltisi kullanıldığı için rGO kağıda ait EDS spektrumlarında %12,56 oranında iyot varlığına rastlanmıştır.

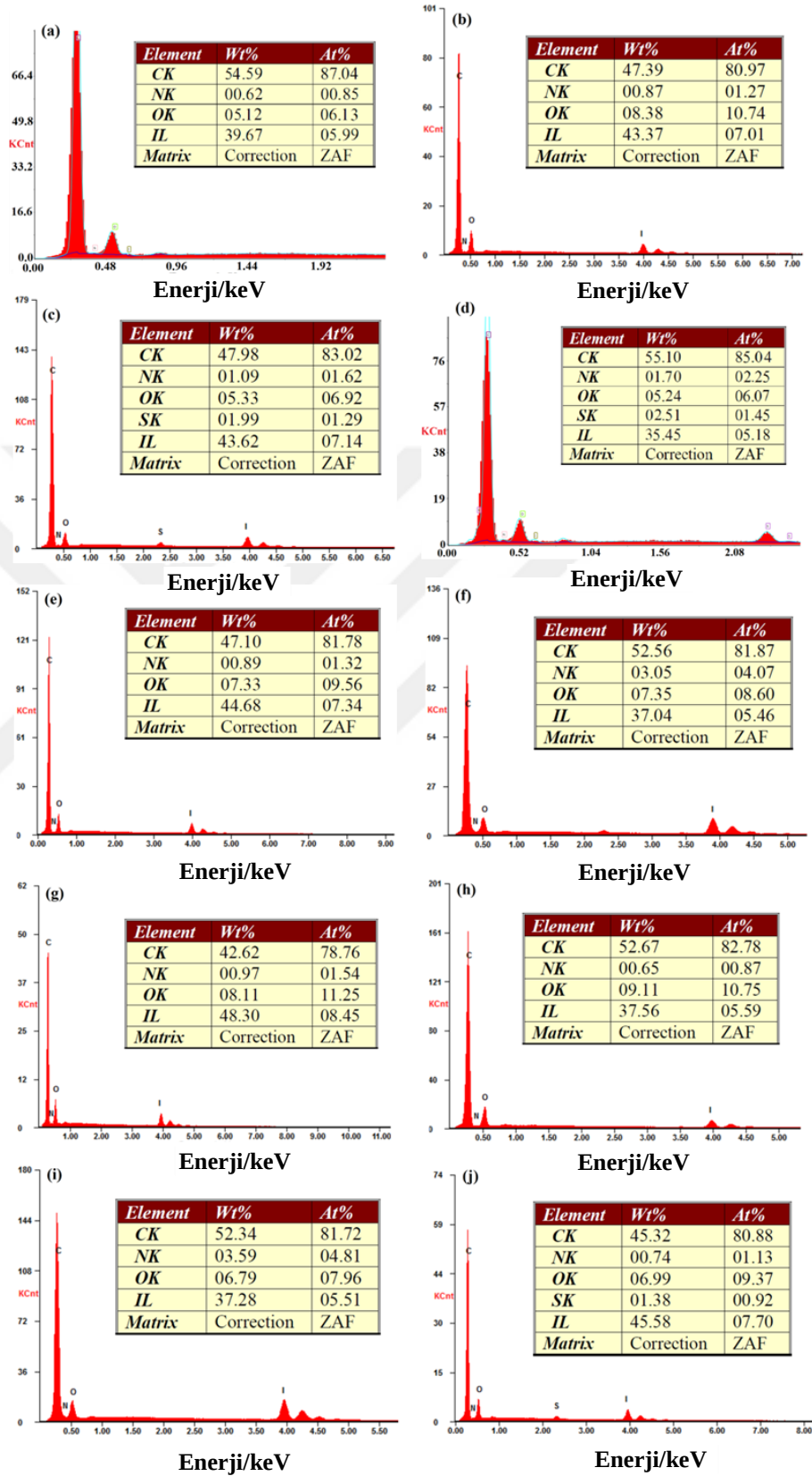


Şekil 4.9. (a) GO ve (b) rGO kağıtlara ait EDS spektrumları

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de sırasıyla GO/boyar madde ve rGO/boyar madde kompozit kağıtlarına ait EDS spektrumlarında grafene ait karbon ve oksijen elementlerinin yanı sıra boyar maddelerin yapısında bulunan azot ve kükürt atomlarına da rastlanılmaktadır. GO/boyar madde kağıt elektrotların HI ile indirgenmesiyle elde edilen rGO/boyar madde kağıt elektrotlarda iyot varlığı tespit edildi (Şekil 4.11). EDS spektrumlarında azot ve kükürt atomlarının varlığı kağıt elektrotlarda boyar maddelerin bulunduğunun bir kanıtıdır. Şekil 4.11, Şekil 4.10 ile kıyaslandığında indirgenme sonucu oksijen atomlarının oranının azaldığı dikkate değerdir. Bu durum, boyar madde varlığında da kompozit yapılarının etkin şekilde indirgendiğini göstermektedir.



Şekil 4.10. (a) GO/NR (b) GO/Saf (c) GO/MB (d) GO/Thi (e) GO/NBA (f) GO/BCB (g) GO/PyY (h) GO/RhB (i) GO/Acr (j) GO/ThT kompozit kağıtlara ait EDS spektrumları

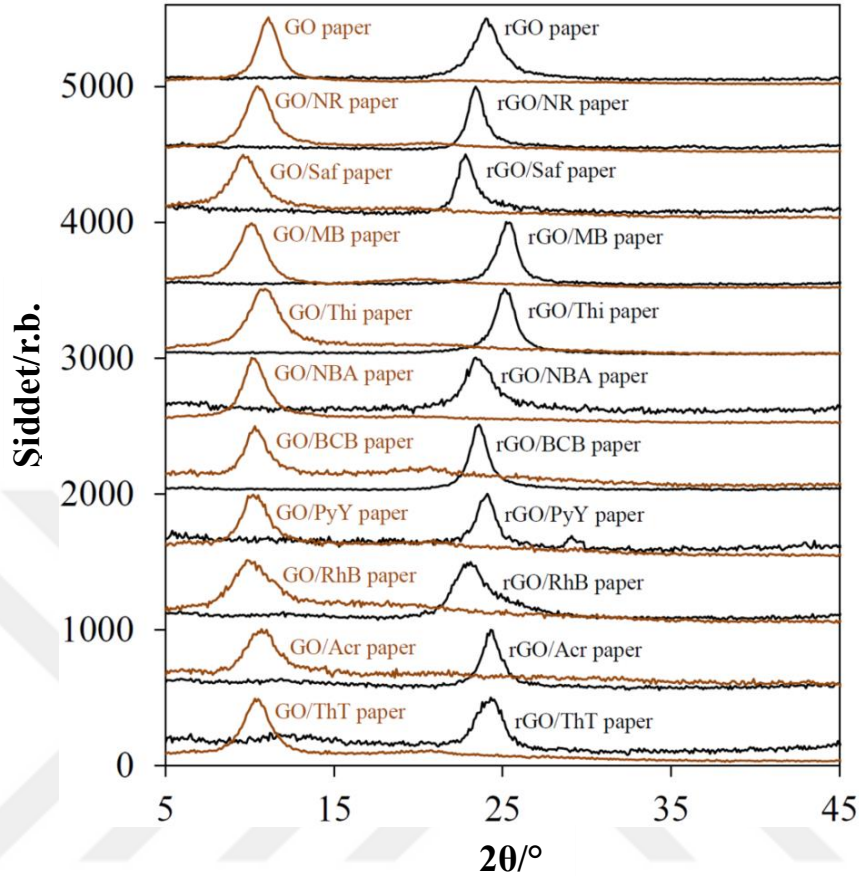


Şekil 4.11. (a) rGO/NR (b) rGO/Saf (c) rGO/MB (d) rGO/Thi (e) rGO/NBA (f) rGO/BCB (g) rGO/PyY (h) rGO/RhB (i) rGO/Acr (j) rGO/ThT kompozit kağıtlara ait EDS spektrumları

4.3.4. XRD

Grafen esaslı kağıt elektrotların kristal yapılarını ve grafen tabakalarının aralarındaki mesafeyi belirlemek için XRD tekniği kullanılmıştır. Şekil 4.12’de GO, GO/boyar madde, rGO, rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotlara ait XRD spektrumları sunulmuştur. GO kağıta ait XRD spektrumu incelendiğinde $11,1^\circ$ 2θ değerinde karakteristik GO (002) kristal yapısına karşılık gelen kırınım piki ortaya çıkmaktadır (Xiao *et al.* 2012). GO tabakalarının düzenlenme boyutunu ve tabakalar arası mesafeyi belirlemek için Eşitlik 3.12’de verilen Bragg eşitliğinden ($n\lambda = 2d\sin\theta$) faydalanıldı ve GO tabakaları arasındaki d mesafesi $\sim 0,80$ nm olarak tespit edildi. Kimyasal indirgenme işleminden sonra rGO’ya ait kırınım pikinin $23,9^\circ$ 2θ değerine kaydığı ve d mesafesinin ise $\sim 0,37$ nm olduğu belirlendi. GO’nun indirgenme işlemleri ile yapısında bulunan fonksiyonel grupların (C=O, -OH, H₂O) uzaklaşması ile d mesafesinin $\sim 0,80$ nm’den $\sim 0,37$ nm’ye azaldığı belirlendi (Wojtoniszak *et al.* 2012). Bu durum HI ile kimyasal indirgenmenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

rGO/boyar madde kağıtlar için alınan XRD verilerinde de aynı durum ortaya çıkmaktadır. Genel olarak bakıldığında, GO/boyar madde kağıtların indirgenmesi sonucu elde edilen rGO/boyar madde numunelerinde 2θ değerlerinin daha yüksek değerlere kaydığı görülmektedir ve bu durum boyar madde varlığında GO yapısının etkin şekilde indirgendiğini işaret etmektedir. Şekil 4.12’de verilen GO ve GO/boyar madde kompozit kağıtların XRD verilerinin analizi ile yarı pik genişliği (Full Width at Half Maximum, FWHM) ve pik maksimumu değerleri hesaplanmıştır ve bu değerler Çizelge 4.2’de sunulmuştur. GO kağıt için 1,43 olan FWHM değerinin boyar maddelerin katkılanması ile artış gösterdiği açıktır. Bununla birlikte, GO kağıt için pik maksimumu $11,1^\circ$ ’den boyar madde katkılanması sonucu daha düşük değerlere kaymaktadır. Bu iki durum boyar madde katkılanması sonucu d mesafesinin artışı yani grafen tabakalarının genişlediğini işaret etmektedir.

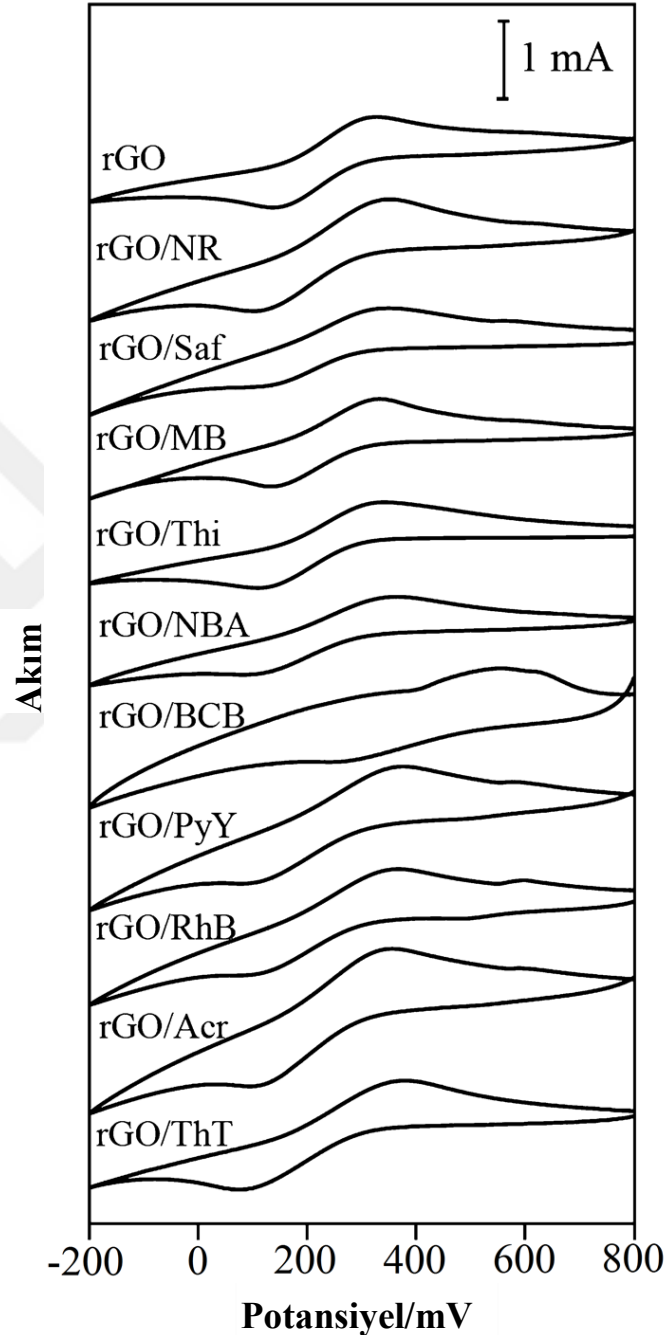


Şekil 4.12. GO, rGO, GO/boyanar madde, rGO/boyanar madde kompozit kağıtlara ait XRD verileri

Çizelge 4.2. GO ve GO/boyanar madde kağıtlara ait FWHM ve pik maksimumu değerlerini veren tablo

Numune	FWHM/°	Maksimum pik/°
GO kağıt	1,43	11,1
GO/NR kağıt	1,71	10,5
GO/Saf kağıt	1,95	9,9
GO/MB kağıt	1,90	10,1
GO/Thi kağıt	2,04	10,9
GO/NBA kağıt	1,53	10,3
GO/BCB kağıt	1,44	10,3
GO/PyY kağıt	1,57	10,5
GO/RhB kağıt	2,62	10,0
GO/Acr kağıt	2,01	10,5
GO/ThT kağıt	1,73	10,6

4.3.5. Dönüşümlü voltametri



Şekil 4.13. 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M KNO_3 içeren çözeltide kompozit kağıtlar kullanılarak elde edilmiş voltamogramları.

*Tarama hızı: 50 mVs^{-1}

Şekil 4.13’de sunulduğu gibi rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotların elektrokimyasal aktiviteleri 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M KNO_3 içeren çözelti içerisinde

800 mV ile -200 mV potansiyelleri arasında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak karşılaştırıldı. Şekil 4.13'deki voltamogramlardan katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark değerleri (ΔE_p) hesaplanmış ve Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde ΔE_p 'nin en düşük olduğu elektrot rGO (0,148 V) iken boyar maddelerin katkılanmasıyla ΔE_p 'nin arttığı rGO/boyar madde kağıtlar arasında en yüksek değerin rGO/ThT en düşük değerin ise rGO/MB kompozit kağıt elektrota ait olduğu belirlendi. Boyar maddelerin elektrokimyasal aktiviteleri kıyaslandığında MB molekülünün iyi bir elektron arabulucusu özelliğine sahip olmasından dolayı en iyi elektrokimyasal aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Topçu *et al.* 2016).

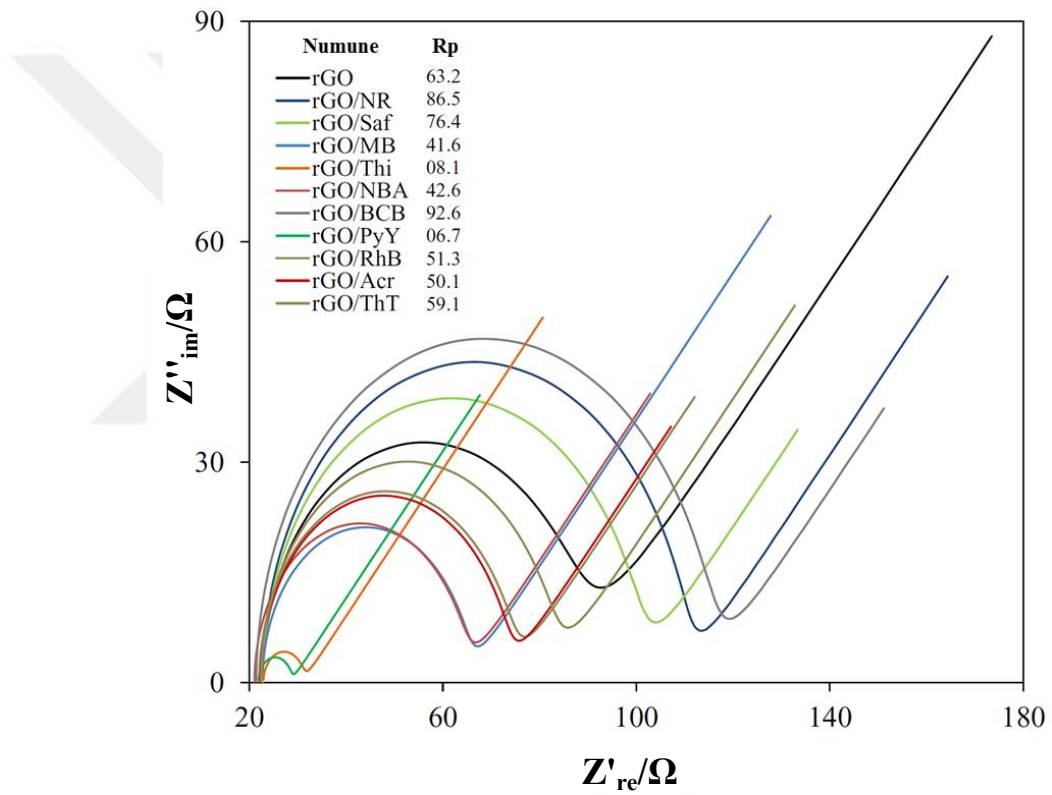
Çizelge 4.3. rGO ve rGO/boyar madde kağıtlara ait pik potansiyelleri arasındaki farkı gösteren tablo

Numune	$\Delta E_p = E_{p_c} - E_{p_a} $
rGO kağıt	0,148
rGO/NR kağıt	0,198
rGO/Saf kağıt	0,199
rGO/MB kağıt	0,161
rGO/Thi kağıt	0,192
rGO/NBA kağıt	0,233
rGO/BCB kağıt	0,256
rGO/PyY kağıt	0,241
rGO/RhB kağıt	0,234
rGO/Acr kağıt	0,218
rGO/ThT kağıt	0,267

4.3.6. EIS

EIS, elektrolit ve elektrot yüzeyi arasındaki elektron transfer direnci (R_p) hakkında bilgi almak ve elektrotların özelliklerini belirlemek için kullanılan elektrokimyasal yöntemdir. Ayrıca EIS, yarım daire kısmı (İletkenlik ve R_p sürecini gösterir) ve lineer kısmı (Düşük frekanslarda difüzyon sürecine karşılık gelir) olmak üzere iki kısımdan oluşur (Ensafi *et al.* 2015). Şekil 4.14'de 10 mM $K_3Fe(CN)_6$, 10 mM $K_4Fe(CN)_6$ ve 1,0 M KNO_3 içeren çözeltide 0,1-100000 Hz frekans aralığında EIS çalışmaları gerçekleştirilerek rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotların Nyquist grafikleri elde edilmiştir. Nyquist grafiklerinden elde edilen yarım daire çaplarından R_p

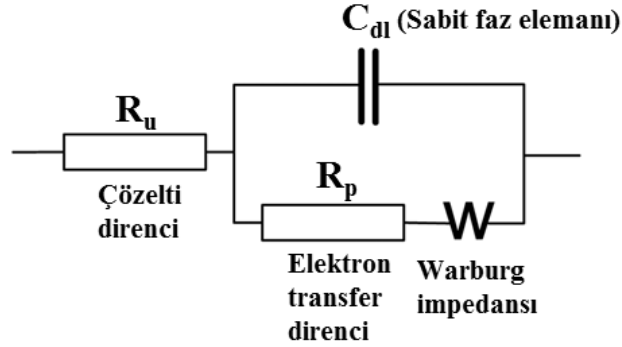
değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan R_p değerleri Şekil 4.14'de verilmiştir. rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotlar arasında en küçük elektron transfer direncini rGO/PyY kompozit kağıt elektrotun gösterdiği yani rGO/PyY kompozit kağıt elektrotun yüksek elektron transfer hızına sahip olduğu belirlendi. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ sistemi için rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotlara ait hesaplanan R_p değerleri küçükten büyüğe doğru sırasıyla rGO/PyY>rGO/Thi>rGO/MB>rGO/NBA>rGO/Acr>rGO/RhB>rGO/ThT>rGO>rGO/ Saf>rGO/NR>rGO/BCB şeklindedir.



Şekil 4.14. 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 10 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 1,0 M KNO_3 içeren çözeltide kompozit kağıtlar kullanılarak elde edilen Nyquist eğrileri

* Tarama hızı: 10 mVs^{-1}

rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotların elektron transfer direncini hesaplamak için Şekil 4.15'de verilen eşdeğer elektriksel devre sistemi model olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.15. EIS çalışmalarında Nyquist eğrilerinin hesaplanmasında kullanılan eşdeğer elektriksel devre

4.3.7. Elektriksel iletkenlik ölçümleri

Grafen esaslı kağıt elektrotların elektriksel iletkenlikleri dört nokta ölçüm yöntemi kullanılarak belirlendi. Çizelge 4.4’de tez kapsamında hazırlanan rGO ve bütün rGO/boyar madde kağıt elektrotların iletkenlik değerleri verilmiştir. Kompozit kağıt elektrotların iletkenlik değerlerinin rGO>rGO/Acr>rGO/NBA>rGO/BCB>rGO/Thi>rGO/Saf>rGO/MB>rGO/ThT>rGO/PyY>rGO/NR>rGO/RhB şeklinde sıralandığı belirlenmiştir. rGO kağıt elektrotun iletkenliği $1,08 \times 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotlara ait iletkenlik ölçümleri kıyaslanarak kağıt elektrotlar arasında en yüksek iletkenliği akridin türevi boyar madde olan Acr gösterirken, en düşük iletkenliği ise ksanten türevi olan RhB göstermiştir. Boyar maddelerin iletkenliklerinin oldukça düşük olduğu bilinmektedir (Kumar *et al.* 2009; Fazzi *et al.* 2010). Bu nedenle ilave edildiği malzemenin de iletkenliğini düşürmesi beklenmektedir. rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotların iletkenlik ölçümleri kıyaslandığında da rGO’ya katılan boyar maddelerin elektron iletkenliğini düşürdüğü belirlenmiştir.

Çizelge 4.4. rGO ve rGO/boyar madde kağıt elektrotların iletkenliklerini gösteren tablo

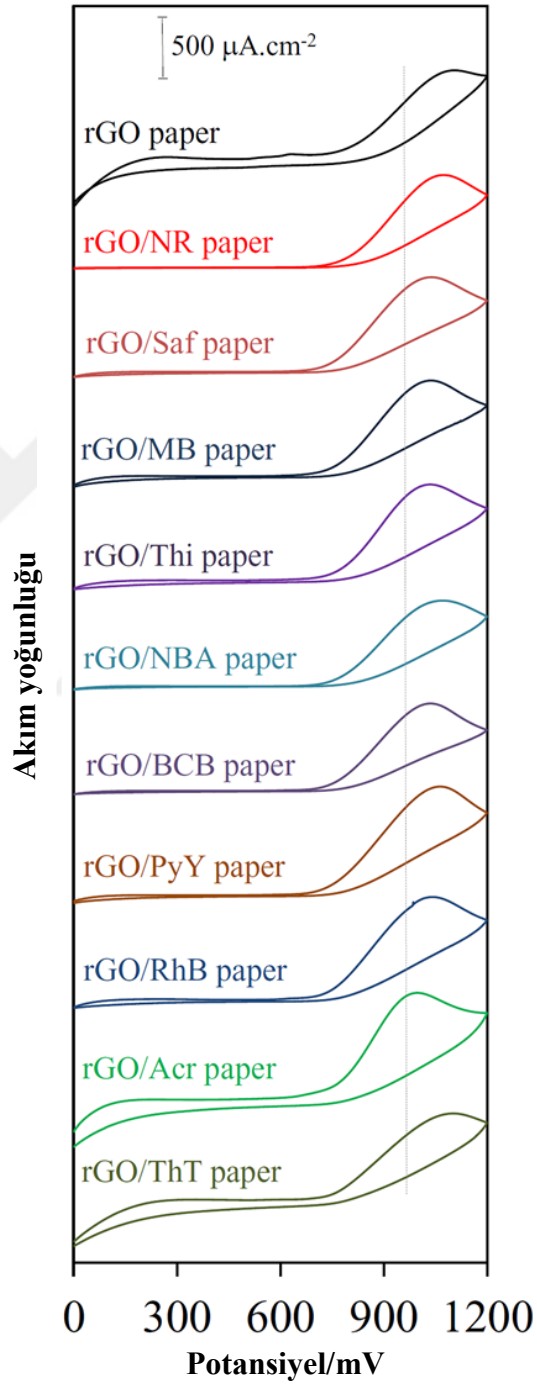
Numune	İletkenlik/S.m ⁻¹
rGO kağıt	1,08×10 ⁴
rGO/NR kağıt	7,93×10 ³
rGO/Saf kağıt	9,43×10 ³
rGO/MB kağıt	8,73×10 ³
rGO/Thi kağıt	9,67×10 ³
rGO/NBA kağıt	1,00×10 ⁴
rGO/BCB kağıt	9,85×10 ³
rGO/PyY kağıt	8,03×10 ³
rGO/RhB kağıt	7,41×10 ³
rGO/Acr kağıt	1,07×10 ⁴
rGO/ThT kağıt	8,48×10 ³

4.4. Amperometri Çalışmaları

Tez kapsamında hazırlanan rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotların NO₂⁻'nin elektrokatalitik aktivitesi üzerine etkileri karşılaştırıldı ve en uygun kağıt elektrot kullanılarak NO₂⁻'nin amperometrik olarak belirlenmesi için öncelikle voltametri çalışmaları gerçekleştirildi. 0 ile 1200 mV potansiyelleri arasında rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotların 1,0 mM NO₂⁻ içeren 0,1 M PBS'de (pH: 5,0) alınmış voltamogramları Şekil 4.16'da sunulmuştur. 0 ile 1200 mV potansiyelleri arasında rGO ve rGO/boyar maddeler üzerinde tarama yapıldığında NO₂⁻ içeren çözeltide yaklaşık 985-1120 mV arasında NO₂⁻'nin elektrokatalitik oksidasyonuna karşılık gelen piklerin oluştuğu gözlemlendi. Bu pikler NO₂⁻'nin NO₃⁻'ün oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Tarama negatif yöne doğru değiştirildiğinde herhangi bir pik oluşumu gözlenmemiştir. Eşitlik 2.2'ye göre verilen reaksiyonla NO₂⁻ dönüşümsüz olarak NO₃⁻'e dönüştüğü rapor edilmiştir (Yang *et al.* 2006; Li *et al.* 2012).

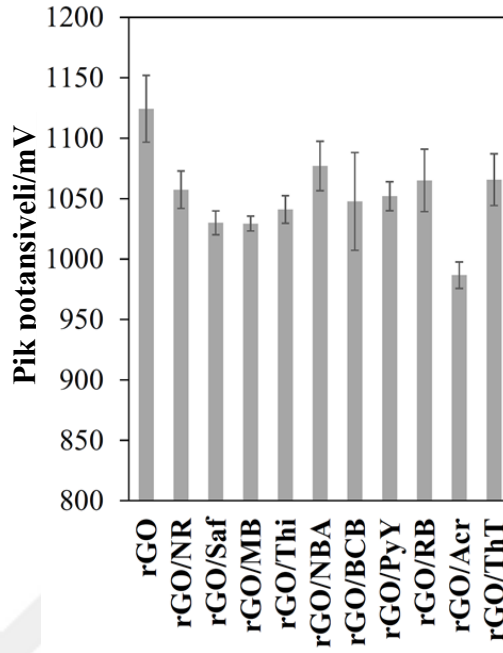
NO₂⁻'nin elektrokimyasal olarak belirlenmesinde NO₂⁻'nin elektrooksidasyonuna karşılık gelen anodik pikin mümkün olduğunca düşük pik potansiyelinde ve yüksek akım yoğunluğu ile meydana gelmesi istenir. rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotların NO₂⁻ içeren analit çözeltisinde elde edilmiş voltamogramların pik potansiyeli ve pik akım yoğunluklarının kıyaslanması için Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'deki

grafikler hazırlanmıştır. Pik potansiyeline göre en düşük pik potansiyeli ve en yüksek pik akım yoğunluğu rGO/Acr elektrotta ortaya çıkmaktadır.



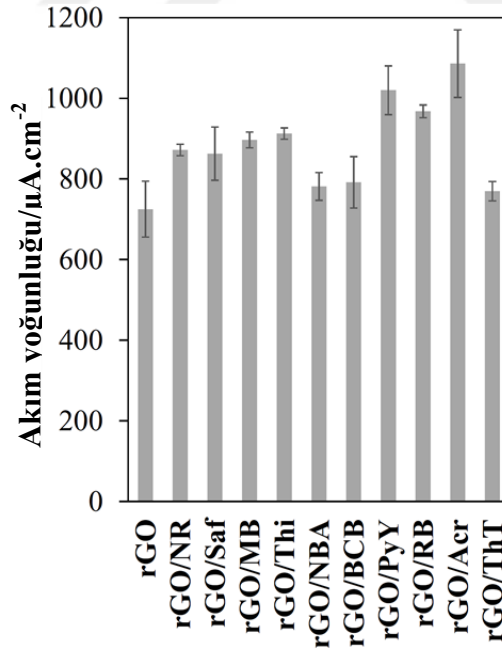
Şekil 4.16. Kompozit kağıt elektrotların 1,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS’de (pH 5,0) alınmış voltamogramları

* Tarama hızı: 50 mVs⁻¹



Şekil 4.17. Kompozit kağıt elektrotların 1,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS’de (pH 5,0) alınmış voltamogramlardan elde edilen pik potansiyel değerleri

* Tarama hızı: 50 mVs^{-1}

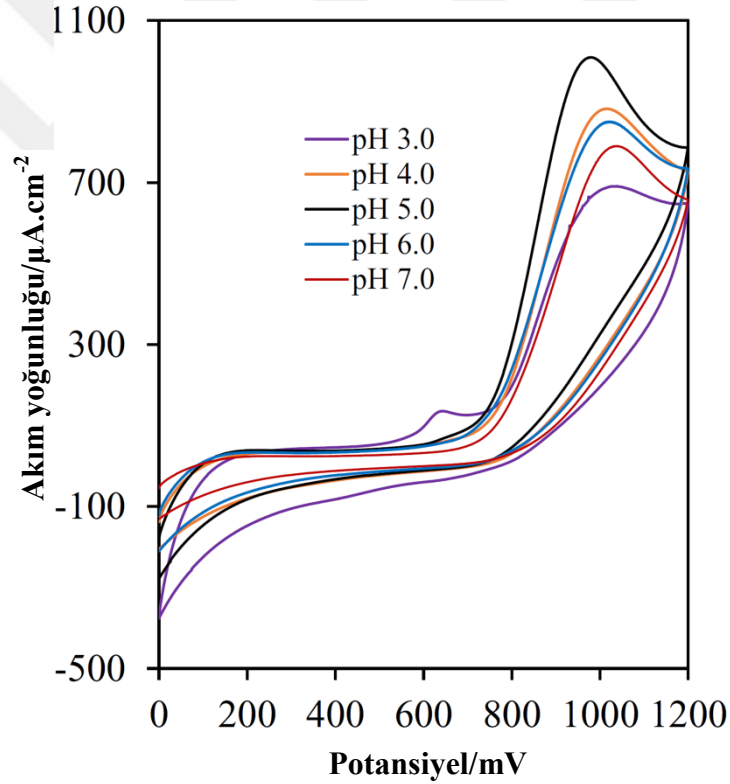


Şekil 4.18. Kompozit kağıt elektrotların 1,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS’de (pH 5,0) alınmış voltamogramlarından elde edilen pik akım yoğunluğu değerleri

* Tarama hızı: 50 mVs^{-1}

Bu verilere ve ayrıca Çizelge 4.4’de sunulan elektriksel iletkenlik değerlerine bakılarak NO_2^- ’nin amperometrik tayini için en uygun elektrot olarak rGO/Acr kompozit elektrot seçilmiştir. rGO/Acr kağıdın gerek iletkenliğinin, gerekse elektrokimyasal aktivitesinin yüksek olması akrinin halkasında azota bağlı olan metil grubunun elektron sağlaması ve bu şekilde konjugasyona katkı sağlamasına atfedilebilir. Tez çalışmasının bundan sonraki kısmında amperometrik NO_2^- tayini rGO/Acr kağıt elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. rGO/Acr kompozit kağıt elektrot için optimum koşulların belirlenmesi

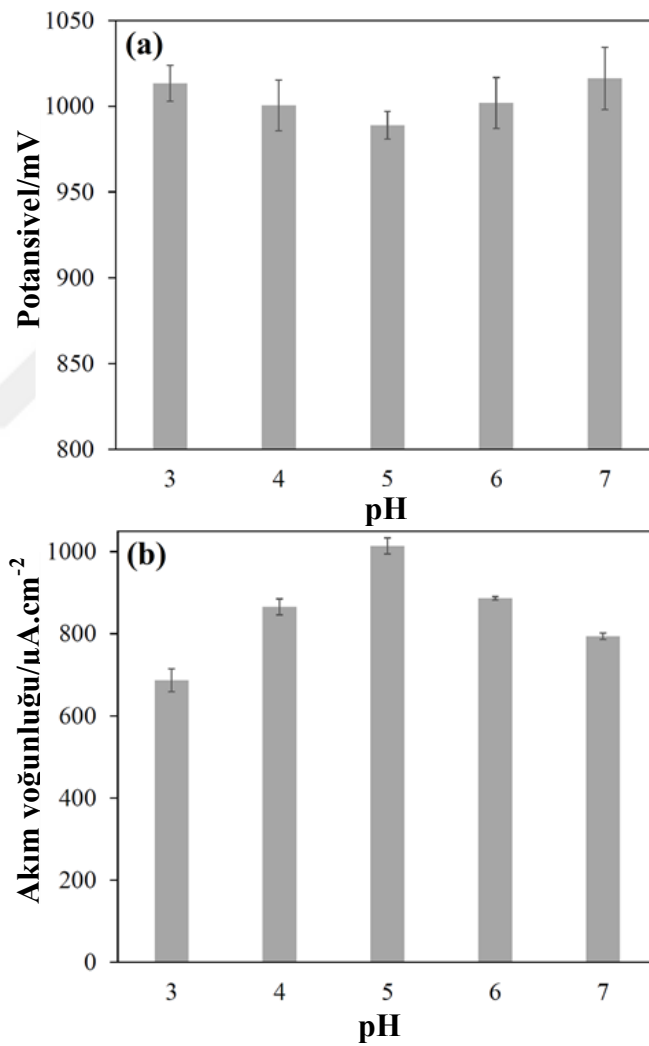


Şekil 4.19. rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun 1,0 mM NO_2^- içeren farklı pH değerlerine sahip 0,1 M PBS’de alınmış voltamogramları.

* Tarama hızı: 50 mVs⁻¹

rGO/Acr kompozit kağıt elektrot ile NO_2^- ’nin elektrokatalitik oksidasyonu üzerinde analit çözeltisinin pH değerinin etkisi dönüşümlü voltamogramlar alınarak incelenmiştir. Bu amaçla, 1,0 mM NO_2^- içeren farklı pH değerlerine (pH: 3,0; 4,0; 5,0;

6,0 ve 7,0) sahip 0,1 M PBS'lerde rGO/Acr kağıt elektrot kullanılarak NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonu gerçekleştirildi (Şekil 4.19). Bu voltamogramlarda meydana gelen NO_2^- 'nin oksidasyon piki için pik potansiyeli ve pik akım yoğunluğu değerleri Şekil 4.20.a ve b'de sırasıyla grafik halinde sunulmuştur. pH değeri 5,0'e ulaştığında pik potansiyelinin azaldığı, pik akım yoğunluğunun ise maksimuma ulaştığı, pH değerinin daha da artmasıyla pik potansiyelinin arttığı, pik akım yoğunluğunun ise azaldığı Şekil 4.20.a ve b'de verilmiştir.



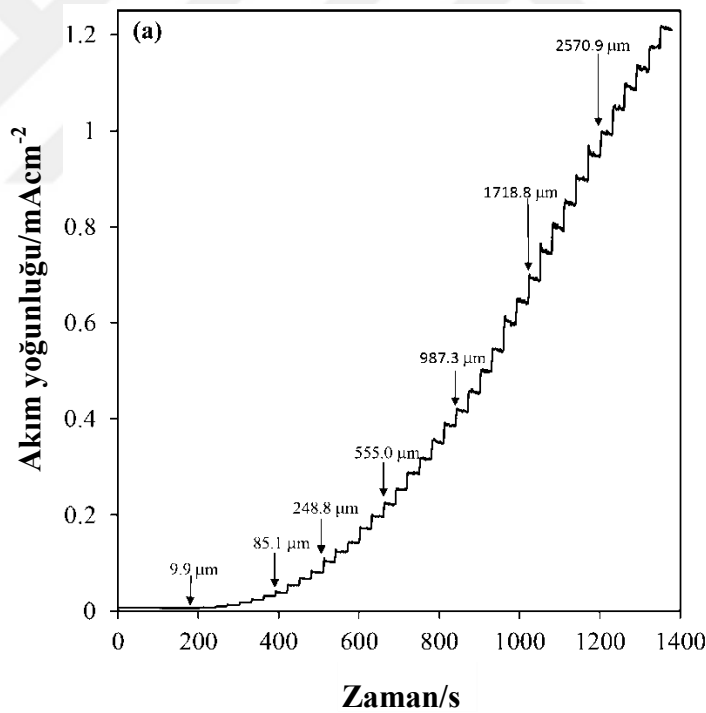
Şekil 4.20. rGO/Acr kompozit kağıt elektrot kullanılarak belirlenen NO_2^- 'nin (a) anodik pik akım yoğunluğu (b) anodik pik potansiyeli üzerine analit çözeltisinin pH değerinin etkisi.

Belirlenen pH 5,0'den düşük ve yüksek pH değerlerinde ise NO_2^- 'nin elektrokatalitik

oksidasyonu için olumlu cevaplar alınmamıştır. NO_2^- 'nin iyonları protonlanarak HNO_2 (yaklaşık pK_a : 3,3) oluşmuştur. Düşük pH değerlerinde NO_2^- iyonlarının çoğu asidik çözeltilerde protonlanır ve eşitlik 2.1'e göre NO_3^- ve NO 'ye dönüşür.

Bu nedenle, pH 5,0'den daha asidik koşullarda pik akımının azalması belirlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde NO_2^- 'nin oksidasyon pikinin azalması ise ortamdaki proton konsantrasyonunun azalışından kaynaklandığı ve pH 5,0'den daha yüksek değerlerindeki protonlanan NO_2^- miktarının yeterli olmadığı düşünülmektedir. Bu nedenle NO_2^- 'nin belirlenmesi için en uygun pH değerinin 5,0 olduğu belirlendi.

4.4.2. rGO/Acr kompozit kağıt elektrot üzerinde NO_2^- 'nin amperometrik tayini

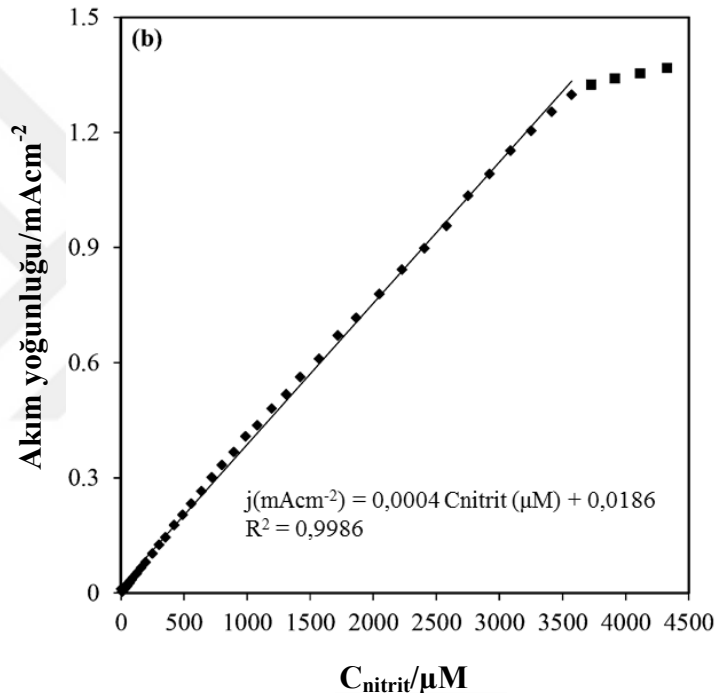


Şekil 4.21. rGO/Acr kompozit kağıt elektrot üzerinde 0,1 M PBS (pH: 5,0) çözeltisine ardışık NO_2^- ilaveleri ile elde edilen NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonuna karşılık gelen akım yoğunluğu-zaman grafiği.

*Uygulanan potansiyel: 985 mV, karıştırma hızı: 1500 rpm

Yapılan optimizasyon çalışmaları göz önünde bulundurularak NO_2^- 'nin amperometrik tayini rGO/Acr kompozit kağıt elektrot üzerinde, pH değeri 5,0 olan ve 1500 rpm'de

karıştırılan 0,1 M PBS’de, 985 mV potansiyel değerinde gerçekleştirildi. Elde edilen amperometrik çalışmanın akım yoğunluğu-zaman grafiği (amperometri verisi) Şekil 4.21’de verilmiştir. Akım yoğunluğu-zaman grafiği incelendiğinde 0,1 M PBS’ye (pH: 5,0) NO_2^- ilave edildikçe zamanla çözeltide NO_2^- konsantrasyonuna bağlı olarak oksidasyon akımının arttığı ve hızlı bir şekilde (yaklaşık 3 saniye) stabil değere ulaştığı görülmektedir. Bu durum amperometrik sensörün cevap süresinin oldukça kısa olduğunu işaret etmektedir.

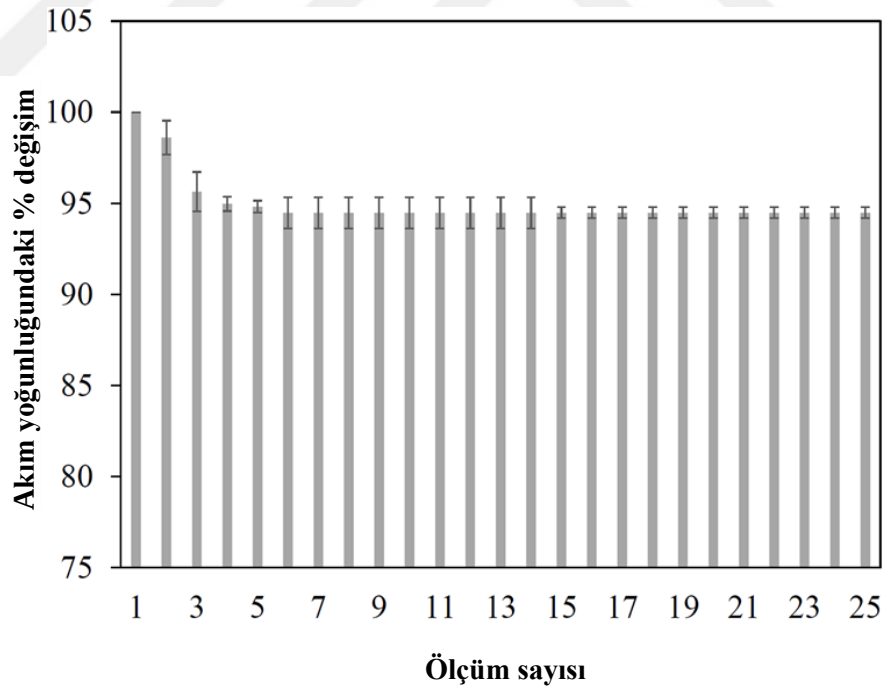


Şekil 4.22. Şekil 4.21’deki akım yoğunluğu-zaman grafiğinden türetilen kalibrasyon eğrisi

Akım yoğunluğu-zaman grafiğinden elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.22’de görülmektedir. Kalibrasyon eğrisi eşitliğinin $j(\text{mAcm}^{-2}) = 0,0186 + 0,0004 C_{\text{nitrit}}(\mu\text{M})$ ve korelasyon katsayısının 0,9986 olduğu belirlendi. rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun 0,4 μM ile 3600 μM arasında NO_2^- konsantrasyonuna lineer cevap verdiği, tayin limitinin (S/N: 3,0 için) 0,12 μM ve duyarlılığının ise 0,4 $\mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$ olduğu hesaplandı.

4.4.3. rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun stabilite, yeniden üretilebilirlik ve esnekliğinin belirlenmesi

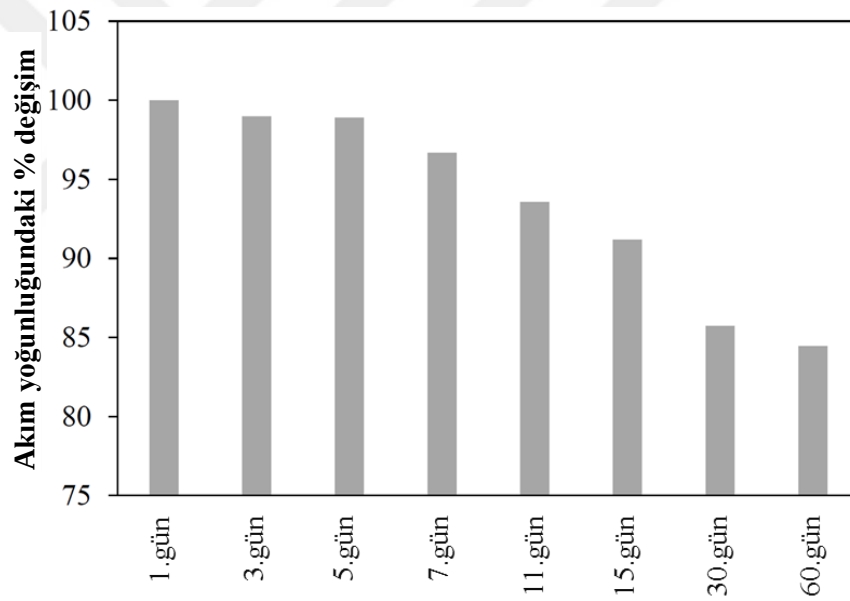
rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun NO_2^- 'nin amperometrik olarak belirlenebilmesi için stabilite, yeniden üretilebilirlik ve esnekliğinin belirlenmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirildi. Öncelikle rGO/Acr kağıt elektrotun NO_2^- tayini için ardışık kullanım koşulları altında stabilitesi belirlendi. rGO/Acr kağıt elektrot kullanılarak 1,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS'de (pH: 5,0) ardışık olarak NO_2^- 'nin elektrokatalitik dedeksiyonu gerçekleştirildi. Şekil 4.23'de elde edilen grafik incelendiğinde rGO/Acr kompozit kağıt elektrot üzerinde başlangıç akım cevabının 5. kullanımında %5,0 ve 25. kullanım sonunda %6,0 oranlarında azaldığı belirlendi. Böylece hazırlanan rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun NO_2^- dedeksiyonunda ardışık kullanımlar için oldukça uygun ve kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.23. (a) 1,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS'de (pH; 5,0) rGO/Acr kompozit kağıt elektrot için ardışık olarak alınan voltametrik ölçümlere bağlı olarak oksidasyon pik akım yoğunluğundaki değişim grafiği

Hazırlanmış rGO/Acr kompozit kağıt elektrot için test edilen diğer bir stabilite

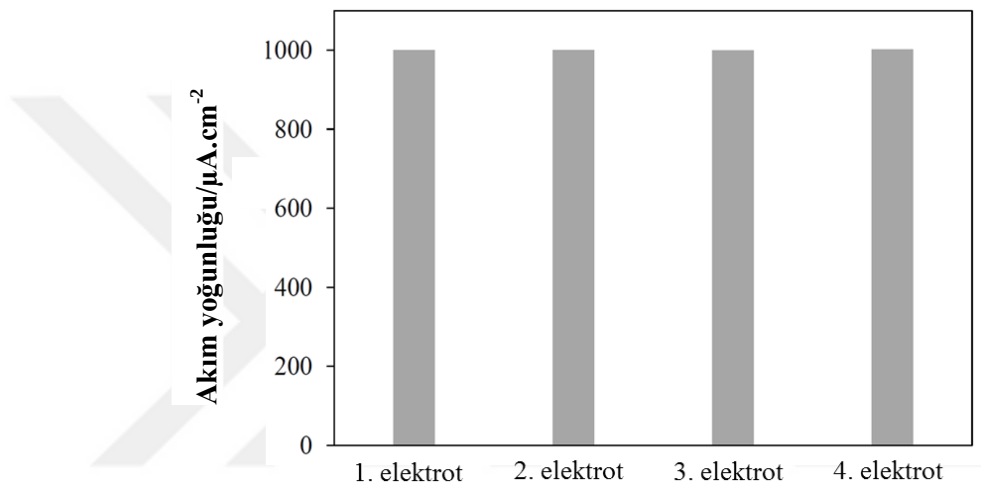
çalışması, zamana bağlı kullanım stabilitesinin belirlenmesidir. rGO/Acr kompozit kağıt elektrot kullanılarak 1,0 mM NO_2^- içeren PBS'de (pH: 5,0) NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonları gerçekleştirildi ve bu elektrotlar kullanılmadığı zamanlarda atmosfer koşullarına maruz bırakılarak çalışmalar gerçekleştirildi. Şekil 4.24'de zamana karşı oksidasyon akım yoğunluğundaki değişimi gösteren grafik incelendiğinde rGO/Acr kompozit kağıt elektrot üzerinde zamana bağlı olarak başlangıç akım yoğunluğunda dereceli bir düşüş görülmektedir ve başlangıçtaki akım yoğunluğu değeri 60. günün sonunda %13 oranında azalmaktadır. Bu sonuç değerlendirildiğinde, uzun süreli kullanımlarda rGO/Acr kompozit kağıt elektrot uzun süre NO_2^- tayini için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



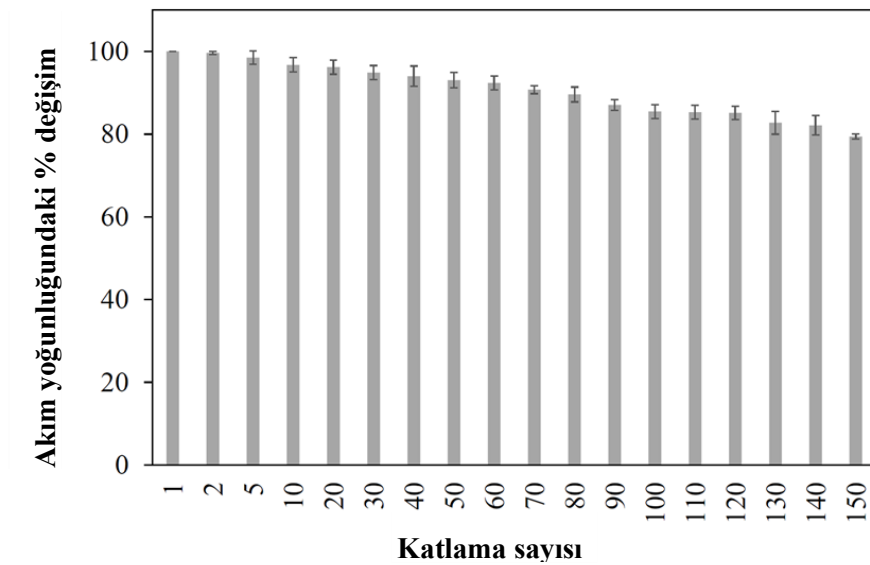
Şekil 4.24. rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun kullanılmadığı zamanlarda atmosfer şartlarına maruz bırakılarak zamana bağlı olarak NO_2^- 'nin elektrooksidasyonu için anodik pik akım yoğunluğundaki değişimleri

NO_2^- 'nin amperometrik olarak belirlenmesinde rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun NO_2^- tayini için yeniden üretilebilir olup olmadığı test edildi. Bu amaçla, deney koşulları ve ortamı değiştirilmeden aynı yöntemle farklı zamanlarda dört farklı rGO/Acr kompozit kağıt elektrot hazırlanarak aynı elektrokatalitik aktivitenin belirlenip belirlenemeyeceği araştırıldı. Hazırlanan rGO/Acr kompozit kağıt elektrot numuneleri

kullanılarak 1,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS’de (pH: 5,0) NO_2^- ’nin elektrooksidasyonu için elde edilen akım yoğunlukları belirlendi. Şekil 4.25’de elde edilen grafik incelendiğinde rGO/Acr kompozit kağıt elektrot için akım yoğunluğunun standart sapmasının %1,1 olduğu tespit edildi. Elde edilen bu sonuçlar rGO/Acr kompozit kağıt elektrotların hazırlanma prosedürünün yüksek tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir.

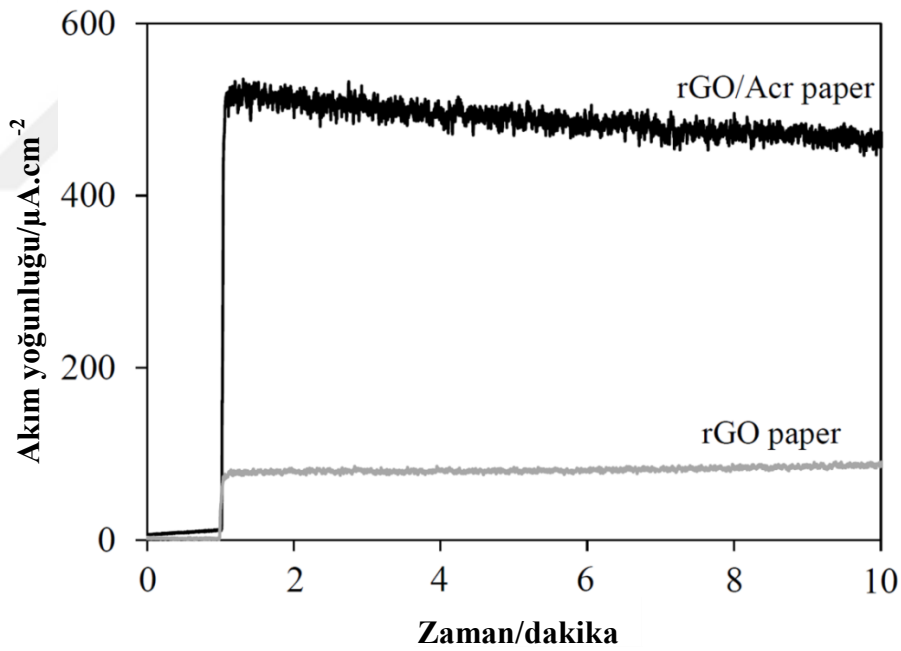


Şekil 4.25. Farklı zamanlarda hazırlanan 4 farklı rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun NO_2^- ’nin elektrokatalitik oksidasyonuna verdikleri akım cevapları



Şekil 4.26. rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun katlama sayısına bağlı olarak NO_2^- ’nin elektrokatalitik oksidasyonuna verdikleri akım yoğunluğu cevapları

Oldukça esnek ve dayanıklı olan rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun bükülmeye bağlı mekanik gerilmesinin etkisi araştırıldı. rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun esneklik ve mekanik dayanıklılığını belirlemek için, 1,0 mM NO_2^- içeren PBS'de (pH: 5,0) NO_2^- 'nin elektrooksidasyonu için elde edilen akım yoğunluğunun % değişimi kompozit kağıt elektrotun katlanma sayısına karşı grafik edildi. Katlama işlemi, her seferinde aynı yönde ve 180° olacak şekilde gerçekleştirildi. Şekil 4.26'da rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun 150 kere kıvrılıp açıldıktan sonra başlangıç oksidasyon akım yoğunluğu değerinin %18 azaldığı belirlendi. Bu sonuç neticesinde hazırladığımız rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun oldukça esnek ve dayanıklı olduğu belirlendi. rGO/Acr kompozit kağıt elektrot bu yüksek esneklik özelliğiyle in-vivo ve modüler çalışmalarda NO_2^- tayini için iyi bir elektrot olarak önerilebilir.



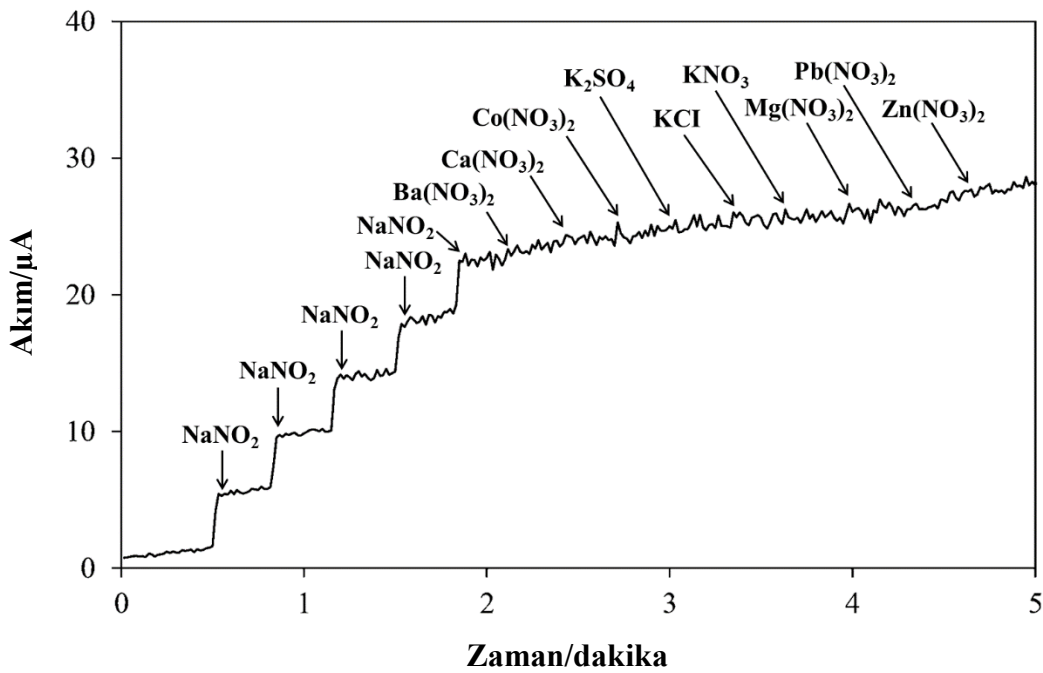
Şekil 4.27. rGO ve rGO/Acr kompozit kağıt elektrotların 0,1 M PBS'de (pH: 5,0) NO_2^- (1,0 mM) ilavesi sonrası verdikleri akım yoğunluğu cevabının zamanla değişimi

*Karıştırma hızı: 1500 rpm, Uygulanan poyansiyel: 985 mV

Elektrokimyasal sensör özelliklerinin belirlenmesinde, analit tür için elektrot yüzeyinde stabil amperometrik cevabın elde edilmesi oldukça önemlidir. Şekil 4.27'de rGO ve rGO/Acr kompozit kağıt elektrotların karşılaştırılmasını yapabilmek için aynı koşullarda, 1,0 mM NO_2^- konsantrasyonu için karıştırılan çözeltide verdikleri

amperometrik cevapların 30 dakikadaki periyodik değişimleri sunulmuştur. Elde edilen akım yoğunluğu-zaman grafiği incelendiğinde rGO/Acr kompozit kağıt elektrot, rGO kağıt elektroda göre NO_2^- oksidasyonu için yaklaşık beş kat daha yüksek akım cevabı verdiği görülmektedir. Akım cevabının zamanla değişimi incelendiğinde rGO kağıt elektrot için başlangıç akım cevabının 30 dakika sonunda değişmediği ve rGO/Acr kompozit kağıt elektrot için ise yaklaşık %10 azaldığı belirlendi. Zamana bağlı olarak rGO kağıdın akım yoğunluğunun değişmemesine karşın rGO/Acr kağıdın akım yoğunluğunun düşmesi uygulanan potansiyelde (985 mV) Acr moleküllerinin kompozitten sıyrılarak ayrılmasına atfedilebilir. Bununla birlikte, 30 dakika sonunda azalmaya rağmen rGO/Acr kağıdın akım yoğunluğu rGO kağıta göre 4 kattan daha fazladır.

4.4.4. Girişim çalışmaları ve gerçek numune analizi



Şekil 4.28. rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun 0,1 M PBS (pH: 5,0) çözeltisine ardışık olarak NO_2^- ve farklı iyon ilaveleri ile elde edilen akım-zaman grafiği

NO_2^- 'nin amperometrik belirlenmesi üzerine analiz ortamında bulunması muhtemel türlerin girişim etkisini belirlemek için çalışmalar gerçekleştirildi. 985 mV sabit

potansiyelde karıştırılan 0,1 M PBS'ye (pH: 5,0) öncelikle ardaşık olarak 100 μL 1,0 mM NO_2^- içeren çözelti ilave edildikten sonra sırasıyla aynı hacim ve konsantrasyonlarda hazırlanan $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , KCl , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tuzları ilave edilerek amperometri çalışması gerçekleştirildi. Şekil 4.28'de elde edilen akım-zaman grafiği incelendiğinde çalışılan bütün iyonların akım cevabı oluşturmadığı belirlendi. Bu sonuçlar doğrultusunda, hazırlanan rGO/Acr kompozit kağıt elektrot üzerinde NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonunu seçimli olarak gerçekleştirdiği ve diğer iyonların kayda değer girişim yapmadığı belirlendi.

Elektrokatalitik uygulamalarda geniş ölçüde kullanılan NO_2^- , yiyecek katkı maddesi olarak kullanılmaktadır ve pek çok işlenmiş et ürünlerine kırmızı rengi veren, koruyan ve tat veren maddelerden biridir. Hazırlanan rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun gerçek numunelerde NO_2^- tayini amacıyla kullanımını test etmek için laboratuvarlarımız musluklarından toplanan musluk suyu, madensuyu ve süt örneklerinde çalışmalar gerçekleştirildi. Örneklerdeki NO_2^- konsantrasyonu hem NO_2^- tayini için geçerli olan spektrofotometrik yöntem (Mousavi *et al.* 2009) ile hem de amperometrik çalışmalarla rGO/Acr kompozit kağıt elektrot üzerinde belirlendi. Bu yöntemler kullanılarak belirlenen sonuçlar Çizelge 4.5'de gösterilmiştir. Amperometrik ve spektrofotometrik yöntemlerle elde edilen sonuçların uyumlu olduğu belirlenmiş ve rGO/Acr kompozit kağıt elektrot ile amperometrik tayinin gerçek numunelerde NO_2^- 'nin belirlenmesinde geçerli olduğu ve gerçek numune analizlerinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.5. Gerçek numunede NO_2^- konsantrasyonunun amperometrik ve spektrofotometrik tayin sonuçları

Örnek	Nitrit miktarı/mg kg ⁻¹	
	Amperometri	Spektrofotometri
Süt	21,78± 0,33	21,90± 0,23
Madensuyu	9,14± 0,29	9,07±0,21
Musluk suyu	9.32±0.99	9.41±0.72

Bu tez kapsamında hazırlanan rGO/Acr kompozit kağıt elektrot NO_2^- 'nin amperometrik

olarak belirlenmesi için daha önceden aynı amaçla üretilmiş elektrokimyasal sensör çalışmaları ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.6). Çizelge 4.6’da verilen daha önce hazırlanmış elektrotların birincisi hariç tamamı esnek olmayan ve iletken bir elektrot üzerine kompozit ince filmlerin desteklenmesi ile hazırlanmış platformlardır. Çizelge 4.6 değerlendirildiğinde hazırlanan rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun NO₂⁻’nin amperometrik tayini için genel olarak en büyük avantajı geniş doğrusal aralığa sahip olmasıdır. Bunun yanı sıra tayin limiti de düşüktür ve rGO/Acr kompozitin esnek olma özelliği bu sensöre in-vivo çalışmalarda kullanılma potansiyeli sağlamaktadır.

Çizelge 4.6. rGO/Acr amperometrik nitrit sensörünün performansının literatür ile kıyaslanması

Elektrot materyali	pH	Doğrusal değişim (μM)	Duyarlılık (μAμM ⁻¹ cm ⁻²)	Tayin limiti (μM)	Referans no
rGO/AgNPs/poly(PyY) ^[a]	5,0	0,1-1000	13,5	0,012	[1]
CoHCF ^[b] /rGO-modifiye GCE	6,5	1,0-100	-	0,27	[2]
CTAB ^[c] /GO/MWNT/GCE	7,0	5,0-800	-	1,5	[3]
poly(PyY)/PGE ^[d]	4,0	1,0-100	6,21	0,5	[4]
PNB ^[e] /GCE	7,1	0,5-100	-	0,1	[5]
Au/G/PANI ^[f] /GCE	5,0	0,1-200	-	0,01	[6]
PBCB ^[g] /GCE	3,0	0,9-14,9	0,01213	0,1	[7]
Poli(MB)/GO/KGE	4,0	1,0-100	1,88	0,2	[8]
rGO/GCE	5,0	8,9-167	0,0267	1,0	[9]
FEPA ^[h] /GO	6,0	0,3	-	0,1	[10]
GR-MWCNTs/FeNPs ^[i] /GCE	5,0	0,1-1680	0,70	0,0756	[11]
Grafen/GCE	5,0	1,0-250	0,84	0,24	[12]
Pt ^[j] -RGO/GCE	7,0	0,25-90	-	0,1	[13]
rGO/Acr ^[k]	5,0	0,4-3600	0,4	0,12	Bu çalışma
[a] Poli(pyronin Y) [b] Kobalt heksasiyanoferrat [c] Heksadesil trimetil amonyum bromür [d] Kalem grafit elektrot [e] Poli(nil mavisi) [f] Polianilin [g] Poli(brillan kresil mavisi) [h] (4-Ferrocenylethyne) Phenylamine [i] Demir nanopartiküller [j] Platin [k] Akriflavin			[1] Dağcı <i>et al.</i> 2016 [2] Luo <i>et al.</i> 2015 [3] Yang <i>et al.</i> 2014 [4] Hu <i>et al.</i> 2012 [5] Chen <i>et al.</i> 2008 [6] Ma <i>et al.</i> 2014 [7] Yang <i>et al.</i> 2006 [8] Erçarıkçı <i>et al.</i> 2014 [9] Mani <i>et al.</i> 2012 [10] Liu <i>et al.</i> 2014 [11] Mani <i>et al.</i> 2014 [12] Öztürk <i>et al.</i> 2016 [13] Yang <i>et al.</i> 2015		

5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, GO ve GO/boyar madde içeren dispersiyonlara vakum filtrasyon işlemi uygulanarak GO ve GO/Boyar madde katkılı grafen kağıtlar hazırlanmıştır. GO ve GO/boyar madde katkılı kağıtlar HI çözeltisi kullanılarak kimyasal olarak indirgenmiştir. Böylece rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıtlar hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit kağıtlar farklı spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiş ve NO_2^- 'nin amperometrik belirlenmesinde kullanılmıştır.

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile yapılan optik çalışmalarda GO'nun yaklaşık 232 nm dalga boyunda absorpsiyon bandının oluştuğu ve GO dispersiyonuna boyar maddelerin ilavesi ile birlikte bu bandın şiddeti azalırken boyar maddelerin ana bantlarının belirgin bir şekilde ortaya çıktığı tespit edilmiştir. FTIR ile yapılan analizlerde, GO tabakaları üzerine tüm boyar maddelerin iyi bir şekilde adsorbe olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan tüm kağıtlar için alınan Raman spektrumlarında 1350 cm^{-1} 'de meydana gelen G (sp^2) bandı düzenli/aromatik yapıları ifade ederken, 1580 cm^{-1} 'de görülen D (sp^3) bandı ise karbon yapının düzensizliklerini, amorf yapıları ve oksidasyon sonucunda bozulan yapıları göstermektedir. Tüm rGO/boyar madde numunelerinde D ve G bantları haricinde boyar maddelere ait piklerde ortaya çıkmıştır ve bu durum grafen tabakaları üzerinde boyar maddelerin kuvvetli şekilde adsorpsiyonuna atfedilmiştir. SEM tekniği ile yapılan morfolojik incelemelerde grafen tabakalarının vakum filtrasyon işlemi sırasında, katmanlı bir yapı oluşturduğu ve boyar madde katkılanması ile grafen kağıt yapısının genel olarak daha düzenli hal aldığı belirlenmiştir. GO, rGO, GO/boyar madde, rGO/boyar madde kompozit kağıtlarına ait XRD spektrumları incelenmiş ve GO içeren kağıtlarda $11,1^\circ$ 'de oluşan 2θ kırınım açısı değerinin rGO içeren kompozit kağıtlarda $23,9^\circ$ 'ye kaydığı belirlenmiştir. GO yapısında 0,8 nm olan grafen tabakaları arası mesafenin indirgenmesinden sonra 0,37 nm'ye azaldığı Bragg eşitliği kullanılarak belirlenmiştir. Böylece GO yapısının başarılı bir şekilde indirgendiği desteklenmiştir. Ayrıca boyar madde katkılı GO kağıtlarda FWHM değerinin GO kağıda göre arttığı belirlenmiştir. Bu durum boyar maddelerin grafen tabakaları arasına girerek tabakalar arası mesafeyi artırdığını işaret etmektedir.

Grafen esaslı kağıt elektrotların elektrik iletkenlikleri dört nokta ölçüm yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotlara ait iletkenlik ölçümleri kıyaslandığında kağıt elektrotlar arasında en yüksek iletkenlik değerini akrinin türevi boyar madde olan Acr katkılı kompozit kağıdın, en düşük iletkenlik değerini ise ksanten türevi boyar madde olan RhB katkılı kompozit kağıdın gösterdiği belirlenmiştir. rGO ve rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotların gerek elektrokimyasal aktiviteleri gerekse iletkenlikleri kıyaslandığında rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun hem elektrokimyasal aktivitesinin hem de elektriksel iletkenliğinin diğer elektrotlara göre iyi olduğu belirlenmiştir. Bu durum akrinin yapısına bağlı olan metil grubunun halkaya sağladığı elektron ile konjugasyonu artırmasına atfedilebilir. Daha sonra rGO/boyar madde kompozit kağıt elektrotları kullanılan NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonu araştırılmış ve yine rGO/Acr kağıt elektrotun yüksek pik akım yoğunluğu ve düşük pik potansiyeli en iyi elektrokatalitik etkiyi gösterdiği belirlenmiştir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen amperometrik çalışmalardan rGO/Acr kağıt elektrotun $0,4 \mu\text{M}$ ile $3600 \mu\text{M}$ arasında NO_2^- konsantrasyonuna lineer cevap verdiği, tayin limitinin (S/N: 3,0 için) $0,12 \mu\text{M}$ ve duyarlılığının ise $0,4 \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$ olduğu hesaplandı.

Hazırlanan rGO/Acr kompozit kağıt elektrotun NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonu için oldukça stabil, esnek, seçici ve gerçek numunelere uygulanabilir olduğu tespit edildi.

KAYNAKLAR

- Adamus, J., Bicki, J. G., Ciebiada, I., Korczak, E. and Denys, A., 1998. 3,6-Diamino-10-methylacridan: Uncharged Precursor of Acriflavine and Its Unique Antimicrobial Activity. *J. Med. Chem.*, 41, 2932-2933.
- Ai, L., Zhang, C. and Chen, Z., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by asolvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *Journal of Hazardous Materials*, 1515-1524.
- Alanyalıoğlu, M. and Arık, M., 2009. Electrochemical preparation of Pyronin Y thin films on gold substrate. *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 94-100.
- Alanyalıoğlu, M., Segura, J. J., Oro-Sole, J. and Casan-Pastor, N., 2012. The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. *Carbon*, 50 (1), 142-152.
- Albert, A., 1966. *The Acridines*, 2nd edn, p. 419. Arnold, London.
- Atta, N. F., 2005. Electrochemical synthesis, characterization and some properties of a polymer derived from thioflavin S. *European Polymer Journal*, 41, 3018-3025.
- Azadbakht, A. and Abbasi, A., 2015. Acriflavine immobilized onto polyethyleneimine-wrapped carbon nanotubes/gold nanoparticles as an electrochemical sensing platform. *Journal of Chemical Sciences*, 128, 257-268.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R., 2011. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2nd Edition.
- Betta, F. D., Vitali, L., Fett, R. and Costa, C. O., 2014. Development and validation of a sub-minute capillary zone electrophoresis method for determination of nitrate and nitrite in baby foods. *Talanta*, 122, 23-29.
- Boehm, H. P., Clauss, A. and Hoffmann, U., 1960. "Graphite oxide and its membrane properties". *Journal de Chimie Physique*. 58 (12), 110-117.
- Bose, S. and Drzal, L. T., 2014. Role of thickness and intercalated water in the facile reduction of graphene oxide employing camera flash. *Nanotechnology*, 25, 075702.
- Brodie, B. C., 1960. Sur le poids atomique du graphite. *Ann. Chim. Pys*, 59, 466-72.
- Browning, C. H., 1964. Chemotherapy with antibacterial dyestuffs. In *Experimental Chemotherapy*, (Schnitzer, R. J. & Hawking, F., Eds), 1-36. Academic Press, New York.
- Cammack, R., Joannou, C. L., Cui, X. Y., Torres Martinez, C., Maraj, S. R. and Hughes M. N., 1999. Nitrite and nitrosyl compounds in food preservation. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1411, 475-488.
- Chee, W. K., Lim, H. N., Zainal, Z., Huang, N. M., Harrison, I. and Andou Y., 2016. Flexible graphene-based supercapacitors: a review. *The Journal of Physical Chemistry*, 120, 4153-4172.
- Chen, B. H., Muller, M. B., Gilmore, K. J., Wallace, G. G. and Li, D., 2008. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper. *Adv. Mater.*, 20, 3557-3561.
- Chen, D., Jiang, J. and Du, X., 2016. Electrocatalytic oxidation of nitrite using metal-free nitrogen-doped reduced graphene oxide nanosheets for sensitive detection. *Talanta*, 155, 329-335.

- Chen, S. M., Liu, M. I. and Kumar, S. A., 2007. Electrochemical preparation of poly(acriflavine) film-modified electrode and its electrocatalytic properties towards NADH, nitrite and sulfur oxoanions. *Electroanalysis*, 19, 999-1007.
- Chen, X., Wang, F. and Chen, Z., 2008. An electropolymerized Nile Blue sensing film-based nitrite sensor and application in food analysis. *Analytica Chimica Acta*, 623, 213-220.
- Dağcı, K. and Alanyalıoğlu M., 2013. Electrochemical preparation of polymeric films of pyronin Y and its electrocatalytic properties for amperometric detection of nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 711, 17-24.
- Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M., 2016. Preparation of free-standing and flexible graphene/ag nanoparticles/poly(pyronin y) hybrid paper electrode for amperometric determination of nitrite. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 2713-2722.
- Dağcı, K., 2015. Poli(pyronin y) ince Filmlerinin ve Müstakil Grafen/poli(pyronin y)/gümüş Nanopartikül Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Nitritin Tayininde Kullanılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Ensafi, A. A. and Amini, M., 2010. A highly selective optical sensor for catalytic determination of ultra-trace amounts of nitrite in water and foods based on brilliant cresyl blue as a sensing reagent. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147, 61-66.
- Ensafi, A. A., Ahmadi, Z., Jafari-Asl, M. and Rezaei, B., 2015. Graphene nanosheets functionalized with Nile blue as a stable support for the oxidation of glucose and reduction of oxygen based on redox replacement of Pd-nanoparticles via nickel oxide. *Electrochimica Acta*, 619-629.
- Erçarıkçı, E., 2014. Poli(metilen mavisi)/grafen nanokompozit ince filmlerinin sentezi ve elektrokatalitik uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Erçarıkçı, E., Dağcı, K., Topçu, E. and Alanyalıoğlu, M., 2014. Electrochemical preparation of poly(methylene blue)/graphene nanocomposite thin films. *Materials Research Bulletin*, 55, 95-101.
- Fang, Y., Jiang, Q., Deng, M., Tian, Y., Wen, Q., and Wang, M., 2015. Preparation in-situ of carbon nanotubes/polyaniline modified electrode and application for ascorbic acid detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 755, 39-46.
- Fazzi, D., Castiglioni, C. and Negri, F., 2010. Resistive memories based on rose bengal and related xanthene derivatives: insights from modeling charge transport. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 1600-1609.
- Ferrari, A. C., Bonaccorso, F., Fal'ko, V., Novoselov, K. S., Roche, S., Bøggild, P., Borini, S., Koppens, F. H. L., Palermo, V., Pugno, N., Garrido, J. A., Sordan, R., Bianco, A., Ballerini, L., Prato, M., Lidorikis, E., Kivioja, J., Marinelli, C., Ryhänen, T., Morpurgo, A., Coleman, J. N., Nicolosi, V., Colombo, L., Fert, A., Garcia-Hernandez, M., Bachtold, A., Schneider, G. F., Guinea, F., Dekker, C., Barbone, M., Sun, Z., Galiotis, C., Grigorenko, A. N., Konstantatos, G., Kis, A., Katsnelson, M., Vandersypen, L., Loiseau, A., Morandi, V., Neumaier, D., Treossi, E., Pellegrini, V., Polini, M., Tredicucci, A., Williams, Gareth M. B., Hong, H., Ahn, J. H., Kim, J. M., Zirath, H., van Wees, B. J., van der Zant, H., Occhipinti, L., Matteo, A. D., Kinloch, I. A., Seyller, T., Quesnel, E., Feng, X., Teo, K., Rupasinghe, N., Hakonen, P., Neil, S. R. T., Tannock, Q., Löfwander,

- T. and Kinaret, J., 2015. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale - Royal Society of Chemistry*, 7, 4598-4810.
- Ferrari, A., C., 2007. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143, 45-57.
- Friedemann, M. N., Robinson, S. W. and Gerhardt, G. A., 1996. o-Phenylenediamine-modified carbon fiber electrodes for the detection of nitric oxide. *Anal. Chem.*, 68 (15), 2621-2628.
- Gan, T., Hu, C., Chen, Z. and Hu, S., 2011. A disposable electrochemical sensor for the determination of indole-3-acetic acid based on poly(safranin T)-reduced graphene oxide nanocomposite. *Talanta*, 85, 310-316.
- Gao, L., Wang, Y., Yan, T., Cui, L., Hu, L., Yan, L., Wei, Q. and Du, B., 2015. A novel magnetic polysaccharide-graphene oxide composite for removal of cationic dyes from aqueous solution. *New J. Chem.*, 39, 2908-2916.
- Gao, Y. S., Zhu, X. F., Xu, J. K., Lu, L. M., Wang, W. M., Yang, T. T., Xing, H. K. and Yu, Y. F., 2016. Label-free electrochemical immunosensor based on Nile blue A-reduced graphene oxide nanocomposites for carcinoembryonic antigen detection. *Analytical Biochemistry*, 500, 80-87.
- Geim, A., K., Novoselov, K., S., 2007. The rise of Graphene. *Nature Mater.*, 191, 6183.
- Ghica, M. E. and Brett, C. M. A., 2009. Poly(brilliant cresyl blue) modified glassy carbon electrodes: Electrosynthesis, characterisation and application in biosensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 629, 35-42.
- Glover, A. J., Cai, M., Overdeep, K. R., Kranbuehl, D. E. and Schniepp, H. C., 2011. In situ reduction of graphene oxide in polymers. *Macromolecules*, 44 (24), 9821-9829.
- Guo, H., Jiao, T., Zhang, Q., Guo, W., Peng, Q. and Yan, X., 2015. Preparation of graphene oxide-based hydrogels as efficient dye adsorbents for wastewater treatment. *Nanoscale Research Letters-a Springer Open journal*, 10, 272.
- Guo, S., Zhu, Q., Yang, B., Wang, J. and Ye, B., 2011. Determination of caffeine content in tea based on poly(safranin T) electroactive film modified electrode. *Food Chemistry*, 129, 1311-1314.
- Gusynin, V. P., Sharapov, S. G. and Carbotte, J. P., 2007. Magneto-optical conductivity in graphene. *J. Phys. Condens. Matter*, 19, 026222.
- Hanifah, M.F.R., Jaafar J., Aziz M., Ismail A.F., Rahman M.A., Othman M.H.D., 2015. "Synthesis of graphene oxide nanosheets via modified hummers' method and its physicochemical properties". *Jurnal Teknologi*, 74, 189-192.
- Hu, W., Peng, C., Luo, W., Lv, M., Li, X., Li, D., Huang, Q. and Fan, C., 2010. Graphene-based antibacterial paper. *Journal of American Chemical Society*, 4, 4317-4323.
- Hu, F., Chen, S., Wang, C., Yuan, R., Yuan, D. and Wang, C., 2012. Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite. *Analytica Chimica Acta*, 724, 40-46.
- Huang, S. Y., Zhao, B., Zhang, K., Yuen, M. M. F., Xu, J. B., Fu, X. Z., Sun, R. and Wong, C. P., 2015. Enhanced reduction of graphene oxide on recyclable Cu foils

- to fabricate graphene films with superior thermal conductivity. *Scientific Reports*, 5, 14260.
- Huang, Y., Liang, J. and Chen, Y., 2012. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors. *Small*, 8, 1805-1834.
- Hummers, W. and Offeman, R. E. J., 1958. Preparation of graphitic oxide. *Am. Chem. Soc.*, 80, 1339.
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 (6348), 56-58.
- Ikhsan, N. I., Rameshkumar, P., Pandikumar, A., Shahid, M. M., Huang, N. M., Kumar, S. V., Lim, H. N., 2015. Facile synthesis of graphene oxide–silver nano composite and its modified electrode for enhanced electrochemical detection of nitrite ions. *Talanta* 144, 908-914.
- Janas, D. and Koziol, K. K., 2014. A review of production methods of Carbon nanotube and graphene thin films for electrothermal applications. *Nanoscale-Royal Society of Chemistry*, 6, 3037–3045.
- Jeon, I. Y., Shin, Y. R., Sohn, G. J., Choi, H. J., Bae, S. Y., Mahmood, J., Jung, S. M., Seo, J. M., Kim, M. J., Chang, D. W., Dai, L., and Baek, J. B., 2012. Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling. *PNAS*, 109, 5588-5593.
- Karpinska, J., Starczewska, B. and Tarasiewicz H. P., 1996. Analytical properties of 2- and 10-disubstituted phenothiazine derivatives. *Analytical sciences*, 12, 161-170.
- Karyakin, A. A., Karyakin, E. A. and Schmidt, H., 1999. Electropolymerized azines: A new groups of electroactive polymers. *Electroanalysis*, 11 (3), 149-155.
- Katritzky, A., 2010. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 101, 256.
- Khan, Z. U., Kausar, A., Ullah, H., Badshah, A. and Khan, W. U., 2016. A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 0, 1-45.
- Kim, D. S., Dhand, V., Rhee, K. Y and Park, S. J., 2015. Study on the Effect of Silanization and Improvement in the Tensile Behavior of Graphene-Chitosan-Composite. *Polymers*, 7, 527-551.
- Kim, J., Khoh, W. H., Wee, B. H. and Hong, J. D., 2015. Fabrication of flexible reduced graphene oxide–TiO₂ freestanding films for supercapacitor applications. *RSC Advances-Royal Society of Chemistry*, 5, 9904-9911.
- Kong, F. Y., Li, X. R., Zhao, W. W., Xu, J. J. and Chen, H. Y., 2012. Graphene oxide-thionine-Au nanostructure composites: Preparation and applications in non-enzymatic glucose sensing. *Electrochemistry Communications*, 14, 59-62.
- Kong, L., Zhang, C., Wang, J., Qiao, W., Ling, L. and Long, D., 2015. Free-standing T-Nb₂O₅/graphene composite papers with ultrahigh gravimetric/volumetric capacitance for li-ion intercalation pseudocapacitor. *ACS Nano-American Chemical Society*, 9, 11200-11208.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'brien, S. C., Curl, R. F. and Smalley, R. E., 1985. C₆₀ buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- Kumar, B. A. and Lee, C. H., 2013. Synthesis and biomedical applications of graphene: Present and future trends. *Advances in Graphene Science* 10.5772/55728.
- Kumar, S., A., Chen, L. and Chen, M., 2009. Amperometric sensor for detection of the reduced form of nicotinamide adenine dinucleotide using a poly(pyronin B) film modified electrode. *Electroanalysis*, 21, 1379-1386.

- Lee, K., Zhang, H., Qian, D. Z., Rey, S., Liu, J. O. and Semenza, G. L., 2009. "Acriflavine inhibits HIF-1 dimerization, tumor growth, and vascularization". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106 (42), 17910.
- Li, S. J., Zhao, G. Y., Zhang, R. X., Hou, Y. L., Liu, L. and Pang, H., 2013. A sensitive and selective nitrite sensor based on a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles and sulfonated graphene. *Microchim Acta*, 180, 821-827.
- Li, S., Luo, Y., Lv, W., Yu, W., Wu, S., Hou, P., Yang, Q., Meng, Q., Liu, C. and Cheng, H. M., 2011. Vertically Aligned Carbon Nanotubes Grown on Graphene Paper as Electrodes in Lithium-Ion Batteries and Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 1, 486-490.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J. and Yang, D., 2009. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324, 1312-4.
- Li, X. R., Kong, F. Y., Liu, J., Liang, T. M., Xu, J. J. and Chen, H. Y., 2012. Synthesis of potassium-modified graphene and its application in nitrite-selective sensing. *Advanced Functional Materials*, 22, 1981-1988.
- Li, Z., An, Z., Guo, Y., Zhang, K., Chen, X., Zhang, D., Xue, Z., Zhou, X. and Lu, X., 2016. Au-Pt bimetallic nanoparticles supported on functionalized nitrogen-doped graphene for sensitive detection of nitrite. *Talanta*, 161, 713-720.
- Liang, J., Zhao, Y., Guo, L. and Li, L., 2012. Flexible free-standing graphene/SnO₂ nanocomposites paper for Li-ion battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 5742-5748.
- Liao K. H., Mittal A., Bose S., Leighton C., Mkhoyan K.A. and Macosko C.W., 2011. "Aqueous only route toward graphene from graphite oxide". *American Chemical Society-ACS Nano*, 5, 1253-1258.
- Liu, H., Guo, K., Lv, J., Gao, Y., Duan, C., Deng, L., Zhu, Z., 2017. A novel nitrite biosensor based on the direct electrochemistry of horseradish peroxidase immobilized on porous Co₃O₄ nanosheets and reduced graphene oxide composite modified electrode. *Sensors and Actuators B*, 238, 249-256.
- Liu, M., Wang, L., Meng, Y., Chen, Q., Li, H., Zhang, Y. and Yao, S., 2014. (4-Ferrocenylethyne) Phenylamine Functionalized Graphene Oxide Modified Electrode for Sensitive Nitrite Sensing. *Electrochimica Acta*, 116, 504-511.
- Liu, M., Wang, L., Meng, Y., Chen, Q., Li, H., Zhang, Y. and Yao, S., 2014. (4-Ferrocenylethyne) Phenylamine Functionalized Graphene Oxide Modified Electrode for Sensitive Nitrite Sensing. *Electrochimica Acta*, 16, 504-511.
- Liu, S., Zeng, T. H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J. and Chen, Y., 2011. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *American Chemical Society*, 5, 6971-6980.
- Loh, K. P., Bao, Q., Ang, P. K. and Yang, J., 2010. The chemistry of graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2277-2289.
- Luo, F., Liu, N., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C. and Chen, C., 2008. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite. *Adv. Funct. Mater.*, 18, 1518-1525.

- Luo, J., Lai, J., Zhang, N., Liu, Y., Liu, R. and Liu, X., 2016. Tannic acid induced self-assembly of three-dimensional graphene with good adsorption and antibacterial properties. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4, 1404–1413.
- Luo, X., Pan, J., Pan, K., Yu, Y., Zhong, A., Wei, S., Li, J., Shi, J. and Li, X., 2015. An electrochemical sensor for hydrazine and nitrite based on graphene-cobalt hexacyanoferrate nanocomposite: Toward environment and food detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 745, 80-87.
- Ma, X., Miao, T., Zhu, W., Gao, X., Wang, C. and Zhao, C., Ma, H., 2014. Electrochemical detection of nitrite based on glassy carbon electrode modified with-gold-polyaniline-graphene nanocomposites. *The Royal Society of Chemistry*, 4, 57842-57849.
- Majumdar, D., 2003. The Blue Baby Syndrome. *Resonance*, 8, 20-30.
- Mani, V., Periasamy, A. P. and Chen, S. M., 2012. Highly selective amperometric nitrite sensor based on chemically reduced graphene oxide modified electrode. *Electrochemistry Communications*, 17, 75-78.
- Mani, V., Wu, T. Y. and Chen, S. M., 2014. Iron nanoparticles decorated graphene-multiwalled carbon nanotubes nanocomposite-modified glassy carbon electrode for the sensitive determination of nitrite. *J. Solid State Electrochem*, 18, 1015-1023.
- Manivannan, C., Sundaram, K. M., Sundararaman, M. and Renganathan, R., 2014. Investigation on the inclusion and toxicity of acriflavine with cyclodextrins: A spectroscopic approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 122, 164-170.
- Mao, K., Wu, D., Li, Y., Ma, H., Ni, Z., Yu, H., Luo, C., Wei, Q. and Du, Bin., 2012. Label-free electrochemical immunosensor based on graphene/methylene blue. Nanocomposite. *Analytical Biochemistry*, 422, 22-27.
- Marie, M., Mandal, S. and Manasreh, O., 2015. An electrochemical glucose sensor based on zinc oxide nanorods. *Sensors*, 15(8), 18714-18723.
- Mohanty, J., Barooah, N., Dhamodharan, V., Harikrishna, S., Pradeepkumar, P. I. and Bhasikuttan, A. C., 2013. Thioflavin T as an Efficient Inducer and Selective Fluorescent Sensor for the Human Telomeric G-Quadruplex DNA. *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (1), 367-376.
- Mousavi, H., Z. and Shirkhanloo, H., 2009. Spectrophotometric determination of nitrite based on its catalytic effect on the reaction of nuclear fast red and potassium bromate. *J. Serb. Chem. Soc.* 74, 985-992.
- Nagababu, E. and Rifkind, J. M., 2010. Measurement of Plasma Nitrite by Chemiluminescence. *Methods in Molecular Biology*, 610, 41-49.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y. and Dubonos, S. V., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 6669.
- Okafor, C. O., 1986. Synthesis, properties and uses of angular phenoxazines. *Dyes and Pigments*, 7, 103-131.
- Öztürk, A. and Alanyalıoğlu, M., 2016. Electrochemical fabrication and amperometric sensor application of graphene sheets. *Superlattices and Microstructures*, 95, 56-64.

- Öztürk, A., 2015. İki elektrotlu hücrelerde grafen/SDS süspansiyonlarının hazırlanması, karakterizasyonu ve grafen ince filmlerinin elektrokatalik uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Park S. and Ruoff R., 2009. "Chemical methods for the production of graphene". *Nature Nanotechnology*, 4, 217-224.
- Park, E. J., Kim, K. D., Yoon, . S., Jeong, M. G., Kim, D. H., Lim, D. C., Kim, Y. and Kim, Y. D., 2014. Fabrication of conductive, transparent and superhydrophobic thin films consisting of multi-walled carbon nanotubes. *RSC Advances-Royal Society of Chemistry*, 4, 30368-30374.
- Pei, S. and Cheng, H. M., 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50, 3210-3228.
- Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W., and Cheng, H. M., 2010. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48, 4466-4474.
- Peng, X and Ahuja, R., 2008. Symmetry Breaking Induced Bandgap in Epitaxial Graphene Layers on SiC. *Nano Lett.*, 2008, 8 (12), 4464-4468.
- Pons, O. R., Gregorio, D. M., Mateo, J. V. G. and Calatayud, J. M., 2001. Flow-injection analysis study of the chemiluminescent behaviour of proflavine and acriflavine. *Analytica Chimica Acta*, 438, 149-156.
- Prindle, A., Liu, J., Asally, M., Ly, S., Garcia-Ojalvo, J. and Süel, G. M., 2015. Thioflavin T (ThT) is a fluorescent reporter that is inversely related to the membrane potential. *Nature*, 527, 59-63.
- Raj, C. R., Ramaraj, R., 1999. Infuence of cyclodextrin complexation on the emission of thiofavin T and its off-on control. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 122, 39-46.
- Ramanathan, V. and Carmichael, G., 2008. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geoscience*, 1, 221-227.
- Ramesha, G. K., Kumara, A. V., Muralidhara, H. B. and Sampath, S., 2011. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 270-277.
- Ranjbartoreh, A. R., Wang, B., Shen, X. and Wang, G., 2011. Advanced mechanical properties of graphene paper. *Journal of Applied Physics*, 109, 014306.
- Rao, C. N. R., Subrahmanyam, K. S., Ramakrishna Matte, H. S. S., Abdulhakeem, B., Govindaraj, A., Das, B., Kumar, P., Ghosh A., and Late, D. J., 2010. A study of the synthetic methods and properties of graphenes. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11, 054502.
- Rohatgi Mukherjee, K., K., 1978, *Fundamentals of Photochemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Saha, J., Dey, D., Roy, A. D., Bhattacharjee, D. and Hussain, S. A., 2016. Multi stepFRETamongthreelaserdyesPyrene,Acriflavine and RhodamineB. *Journal of Luminescence*, 172, 168-174.
- Shahriary, L., and Athawale, A. A., 2014. "Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach". *Intenational Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 01, 58-63.
- Sharma, P., Das, M., 2013. Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters. *J Chem Eng Data*, 58, 151-158.

- Shervedani, R. K. and Amini, A., 2015. Preparation of graphene/nile blue nanocomposite: Application for oxygen reduction reaction and biosensing. *Electrochimica Acta*, 173, 354-363.
- Shervedani, R. K., Amini, A. and Sadeghi, N., 2016. Electrografting of thionine diazonium cation onto the graphene edges and decorating with Au nano-dendrites or glucose oxidase: Characterization and electrocatalytic applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 77, 478-485.
- Sinforoğlu, M., Gür, B., Arik, M., Onganer, Y. and Meral, K., 2013. Graphene oxide sheets as a template for dye assembly: graphene oxide sheets induce H-aggregates of pyronin (Y) dye. *RSC Adv.*, 2013, 11832-11838.
- Solomon, S. D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A. V., Rutkowsky, S. A. and Borit, C., 2007. Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of Chemical Education*, 84, 322.
- Some, S., Xu, Y., Kim, Y., Yoon, Y., Qin, H., Kulkarni, A., Kim, T. and Lee, H., 2013. Highly Sensitive and Selective Gas Sensor Using Hydrophilic and Hydrophobic Graphenes. *Scientific Reports*, 3, 186.
- Song N., Yang J. Ding P., Tang S., Liu Y. and Shi L., , 2014. "Effect of covalent-functionalized graphene oxide with polymer and reactive compatibilization on thermal properties of maleic anhydride grafted polypropylene". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (51), 19951-19960.
- Song, J., Qiao, J., Shuang, S., Guo, Y. and Dong, C., 2012. Synthesis of neutral red covalently functionalized graphene nanocomposite and the electrocatalytic properties toward uric acid. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 602.
- Staundenmaier, L., 1898. Verfahren zur darstellung der graphitsaure. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 31, 1481-99.
- Su, Y., Zhitomirsky, I., 2013. Cataphoretic assembly of cationic dyes and deposition of carbon nanotubes and graphene films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399, 46-53.
- Surrey, A. R., 1955. "Pyocyanine". *Org. Synth., Coll. Vol.*, 3, p. 753
- Tang, B., Zhang, L., Li, R., Wu, J., Hedhili, M. N. and Wang, P., 2016. Are vacuum-filtrated reduced graphene oxide membranes symmetric. *Nanoscale-Royal Society of Chemistry*, 8, 1108-1116.
- Tang, Z., Lei, Y., Guo, B., Zhang, L. and Jia, D., 2012. The use of rhodamine b-decorated graphene as a reinforcement in polyvinyl alcohol composites. *Polymer*, 53, 673-680.
- Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M. H., Ersoy, M. S., Karataş, Ş. and Yazıcı, M., 2016. Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2, 349-357.
- Topçu, E., 2011. Poli(tiyonin) ince filmlerinin elektrokimyasal sentezi ve film oluşumuna etki eden faktörlerin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Topçu, E., Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M., 2016. Free-standing Graphene/Poly(methylene blue)/AgNPs Composite Paper for Electrochemical Sensing of NADH. *Electroanalysis*, 28, 2058-2069.
- Tung, V. C., Allen, M. J., Yang, Y. and Kaner, R. B., 2009. High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology*, 4, 25-29.

- Üst, Ü. Ç., Demir, Ş. B., Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M., 2016. Fabrication of free-standing graphene paper decorated with flower-like PbSe_{0.5}S_{0.5} structures. *RSC Advances*, 6, 9453-9460.
- Vassar, P. S. and Culling, C. F. A., 1959. Fluorescent stains with special reference to amyloid and connective tissues. *Arch. Pathol*, 68, 487-494.
- Viana, M. M., Lima, M. C. F. S., Forsythe, J. C., Gangoli, V. S., Cho, M., Cheng, Y., Silva, G. G., Wong, M. S. and Caliman, V., 2015. Facile graphene oxide preparation by microwave-assisted acid method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 5, 978-984.
- Vlachova, J., Labuda, J., Hynek, D., Zitka, O. and Kizek, R., 2015. Utilization of graphene oxide electrophoretic deposition for construction of electrochemical sensors and Biosensors. *Journal of Metallomics and Nanotechnologies*, 3, 57-63.
- Wallace, P. R., 1947. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71 (9), 622-634.
- Wang, C., Li, D., Too, C. and Wallace, G. G., 2009. Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries. *Chemistry Material*, 21 (13), 2604-2606.
- Wang, X., Kholmanov, I., Chou, H. and Ruoff, R. S., 2015. Simultaneous Electrochemical Reduction and Delamination of Graphene Oxide Films. *ACS Nano*, 9, 8737-8743.
- Wang, Z., Zhou, X., Zhang, J., Boey, F. and Zhang, H., 2009. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. *J. Phys. Chem. C. Lett.*, 113, 14071-14075.
- Wojtoniszak, M., Chen, X., Kalenczuk, R. J., Wajde, A., Lapczuk, J., Kurzewski, M., Drozdziak, M., Chu P. and Borowiak-Palen E., 2012. "Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and Reduced graphene oxide". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 89, 79-85.
- Wolfe, W. L. and Zissis, G. J., 1978. *The Infrared Handbook*. Environmental research institute of Michigan, 1700.
- Xiang, J. and Drzal, L. T., 2011. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet paper. *Carbon*, 49, 773-778.
- Xiao, F., Yang, S., Zhang, Z., Liu, H., Xiao, J., Wan, L., Luo, J., Wang, S. and Liu, Y., 2015. Scalable synthesis of freestanding sandwich-structured graphene/polyaniline/graphene nanocomposite paper for flexible all-solid-state supercapacitor. *Scientific Reports*, 5, 9359.
- Xu, J., Shui J., Wang, J., Wang, M., Liu, H. K., Dou, S. X., Jeon, I. Y., Seo, J. M., Baek, J. B. and Dai, L., 2014. Sulfur graphene nanostructured cathodes via ball-milling for high- performance lithium sulfur batteries. *American Chemical Society*, 8, 10920-10930.
- Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C. and Shi, G., 2008. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5856-5857.
- Yang, B., Bin, D., Wang, H., Zhu, M., Yang, P. and Du, Y., 2015. High quality Pt-graphene nanocomposites for efficient electrocatalytic nitrite sensing. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 481, 43-50.
- Yang, C., Lu, Q. and Hu, S., 2006. A Novel Nitrite Amperometric Sensor and Its Application in Food Analysis. *Electroanalysis* 18, 2188-2193.

- Yang, Y. J. and Li, W., 2014. CTAB functionalized graphene oxide/multiwalled carbonnanotube composite modified electrode for the Simultaneous determination of ascorbicacid, dopamine, uricacid and nitrite. *Biosensors and Bioelectronics*, 56, 300-306.
- Yazıcı, M., Tiye, İ., Ersoy, M. S., Alma, M. H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ. and Yıldız, K., 2016. Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu. *Gazi University Journal of Science*, 4, 613-623.
- Zan, X., Fang, Z., Wu, J., Xiao, F., Huo, F. and Duan, H., 2012. Freestanding graphene gaper decorated with 2D-assembly of Au@Pt nanoparticles as flexible biosensors to monitor live cell secretion of nitric oxide. *Biosensors and Bioelectronics*, 49, 71-78.
- Zhang, D., Fang, Y., Miao, Z., Ma, M., Du, X., Takahashi, S., Anzai, J. I. and Chen, Q., 2013. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide and dendritic copper nanoclusters on glassy carbon electrode for electrochemical detection of nitrite. *Electrochimica Acta*, 107, 656-663.
- Zhang, D., Fu, L., Liao, L., Dai, B., Zou, R. and Zhang, C., 2012. Electrochemically functional graphene nanostructure and layer-by-layer nanocomposite incorporating adsorption of electroactive methylene blue. *Electrochimica Acta*, 75, 71-79.
- Zhang, D., Ouyang, X., Li, L., Dai, B. and Zhang, Y., 2016. Real-time amperometric monitoring of cellular hydrogen peroxide based on electrodeposited reduced graphene oxide incorporating adsorption of electroactive methylene blue hybrid composites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 6657, 30450-30457.
- Zhang, M., Cheng, F. and Gan, F., 2015. Electrochemical nitrite nanosensor based on Au nanoparticles/graphene nanocomposites. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 5905-5913.
- Zhang, R., Hummelgard, M., Lv, G. and Olin, H., 2011. Real time monitoring of the drug release of rhodamine b on graphene oxide. *Carbon*, 49, 1126-1132.
- Zhang, R., Olin, H., 2012. Carbon nanomaterials as drug carriers: Real time drug release investigation. *Materials Science and Engineering C*, 32, 1247-1252.
- Zhang, X., Li, H., Jin, H., Ebin, Z., Brodsky, S. and Goligorsky, M. S., 2000. Effects of homocysteine on endothelial nitric oxide production. *Am J. Physiol Renal Physiol*, 279, F671-F678.
- Zhang, X., Liu, D., Yang, L., Zhou, L. and You, T., 2015. Self-assembled three-dimensional graphene-based materials for dye adsorption and catalysis. *J. Mater. Chem.*, 3, 10031-10037.
- Zhao, K., Song, H., Zhuang, S., Dai, L., He, P. and Fang, Y., 2007. Determination of nitrite with the electrocatalytic property to the oxidation of nitrite on thionine modified aligned carbon nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 9, 65-70.
- Zhao, X., Hayner, C., M., Kung, M., C. and Kung, H., 2011. Flexible holey graphene paper electrodes with enhanced rate capability for energy storage applications. *ACS Nano*, 11, 8739-8749.
- Zheng, H., Chen, X. L., Zhu, C. Q., Li, D. H., Chen, Q. Y. and Xu, J. G., 2000. Brilliant cresyl blue as a new red region fluorescent probe for determination of nucleic acids. *Microchemical Journal*, 64, 263-269.

Zhu, X., Zhang, K., Lu, N. and Yuan, X., 2016. Simultaneous determination of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol based on poly(Rhodamine B)/graphene oxide/multiwalled carbon nanotubes composite film modified electrode. *Applied Surface Science*, 361, 72-79.



ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2009 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü’nde öğrenci olarak çalışmalarına devam etmektedir.

