T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN OKSİDİN KONTROLLÜ KİMYASAL İNDİRGEMESİ İLE YÜZEYDE TEMAS AÇISI KONTROLÜ SAĞLANMASI

YASEMİN CANPOLAT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN OKSİDİN KONTROLLÜ KİMYASAL İNDİRGENMESİ İLE YÜZEYDE TEMAS AÇISI KONTROLÜ SAĞLANMASI

YASEMİN CANPOLAT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE
2018

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

CONTROL OF CONTACT ANGLE ON THE GRAPHENE OXIDE SURFACE AFTER CHEMICAL REDUCTION

YASEMİN CANPOLAT

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE

2018

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/06/2018 tarih ve 2018/31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/06/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yasemin Canpolat'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

ÜYE : Prof. Dr. Hayal Bülbül SÖNMEZ

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi İkrime Orkan UÇAR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

ÖZET

Grafen son yıllarda çeşitli elektronik, optik, mikro akışkanlar ve ısı transferi uygulamalarında kullanılmaktadır. Grafen elde edilmesi yöntemlerinden birisi olan grafen oksitin (GO) indirgenmesi olası düşük maliyet, büyük ölçekli üretime uygunluğu sebebiyle tercih edilmektedir. GO filmler indirgendiğinde, üzerindeki oksijen içeren kimyasal gruplar koparılıp gaz halinde uzaklaştırılarak, sadece karbon içeren grafen haline dönüştürülür veya kısmi indirgeme ile de istenilen miktarda oksijen bırakılarak pratik uygulamalarda kullanılır. GO'nun indirgenmesi, yüksek sıcaklıkta uygulanan termal tavlama veya düşük sıcaklıkta kimyasal indirgeme ile yapılmaktadır. Termal tavlama etkili bir yöntem olmasına rağmen, düşük sıcaklıkta kontrollü kimyasal indirgeme pratik uygulamalar için daha uygundur. Bu tez çalışmasında GO'ya askorbik asit (L-AA) ile kontrollü kimyasal indirgeme yapılmıştır. İndirgemede kullanılan L-AA çözeltisinin derişimi (0.5-2.0 mg/mL), uygulanan sıcaklık (40-100 ^{o}C) ve süre (1-5 saat) parametreleri değişimleri incelenerek su temas açısını en çok arttıran parametrenin sıcaklık olduğu belirlenmiştir. Deneylerin gerçekleştirildiği en yüksek konsantrasyon (2 mg/mL L-AA), en uzun süre (5 saat) ve en yüksek sıcaklık (100 °C)'da yapılan indirgeme sonucu elde edilen GO filmde ölçülen 83° yüzey temas açısı bu tez çalışmasında saptanan en yüksek temas açısı sonucudur. Belirli temas açılarının (24, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 ve 83°) ölçülmesi için uygun olan indirgenme koşulları yani L-AA konsantrasyonu, süre ve sıcaklık bilgileri bir tablo halinde verilip, böylece kontrol edilebilir su temas açılarının elde edilmesi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Grafen Oksit, Kimyasal İndirgeme, Temas Açısı.

SUMMARY

Graphene has been attracting attention in recent years due to its use in various industries such as electronics, optics, sensing, microfluids and heat transfer. Graphite oxide reduction method, which is one of the methods of obtaining graphene, has been preferred because of its low cost and large scale production ability. Graphene oxide (GO) films are reduced and converted into carbon-containing graphene by removing oxygen-containing chemical groups and as oxygen gas. Controlled partially reduced GO is required for many practical applications. The reduction of GO is usually done either by high temperature thermal annealing or chemical reduction at low temperature. Although thermal annealing is an effective method, the controlled chemical reduction method which can be applied at low temperature is much more suitable for practical applications. In this thesis study, a controlled chemical reduction was applied to GO by using ascorbic acid (L-AA). The concentration of the L-AA solution used in the reduction process (0.5-2.0 mg/mL), the applied reaction temperature (40-100 ^{o}C) and time (1-5 hours) parameters were examined and it was determined that the temperature was the parameter which increased the surface contact angle extensively. A water contact angle of 83° was determined in this thesis study as the highest contact angle which was obtained after chemical reduction when experimental conditions of highest concentration (2 mg/mL L-AA), longest time (5 hours) and highest temperature (100 °C) was applied. A table is provided for the suitable reduction conditions, i.e. L-AA concentration, time and temperature to obtain the specific contact angles of 24, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 and 83° in order to be used in practical applications.

Key Words: Graphene, Graphene Oxide, Chemical Reduction, Contact Angle.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin ilk gününden son gününe kadar engin bilgi ve tecrübelerini aktaran, tez çalışmam sırasında her zaman yanımda ve yardımcı olan, öğrencisi olmakla onur duyduğum örnek bir bilim insanı olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL'e,

Desteğini, sevgisini ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyerek yanımda olan bir ömür boyu hayat yolunda birlikte yürümeye söz verdiğimiz canım eşim Seçkin CANPOLAT'a,

Herşeyin sevmekle başladığını öğreten ve her zorluğun içerisindeki öğretileri almama yol gösteren, bilimin ışığından ayrılmamamız gerektiğini öğreten, bugünlere beni getiren değerli ailem; babam İsmail URAL, annem Gönül URAL ve ablam Gülgün URAL'a,

Yardım ve destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili kayınpederim Doğan CANPOLAT ve kayınvalidem Afet CANPOLAT'a,

Tez savunma jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e ve Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR'a,

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Araş. Gör. Melik ÖKSÜZ, Burcu ÜNAL ve Araş. Gör. Tuğba ÖZTÜRK'e,

Bizlere bu cennet vatanı emanet eden Mustafa Kemal Atatürk ve silah arkadaşlarına teşekkürlerimi borç bilir, saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLOLAR DİZİNİ	xvii
1.GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı ve İçeriği	2
2. GRAFİT ve GRAFEN	3
2.1. Grafit Yapısı ve Kullanım Alanları	3
2.2. Grafen Yapısı ve Kullanım Alanları	5
3. GRAFEN OKSİT ve SENTEZİ	7
3.1. Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi	8
3.2.Tour Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi	9
3.3. Modifiye Tour Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi	11
4. GRAFEN OKSİTİN İNDİRGENMESİ	13
4.1. Grafen Oksitin Termal İndirgenmesi	14
4.2. Grafen Okisitin Kimyasal İndirgenmesi	16
4.2.1. Grafen Oksitin Hidrazin ile Kimyasal İndirgenmesi	16
4.2.2. Grafen Oksitin Sülfür İçeren Bileşikler ile Kimyasal İndirgenmesi	18
4.2.3. Grafen Oksitin Hidroiyodik Asit ile Kimyasal İndirgenmesi	18
4.2.4. Grafen Oksitin Sodyum Borhidrit ile Kimyasal İndirgenmesi	20
4.2.5. Grafen Oksitin İyonik Çözeltiler ile Kimyasal İndirgenmesi	20

4.2.6. Grafen Oksitin (Heptadekafloro 1,1,2,2-tetradesil) trimetoksi-silan (HFTMS) ile Kimyasal İndirgenmesi 20
4.2.7. Grafen Oksitin Aminler ile Kimyasal İndirgenmesi 21
4.2.8. Grafen Oksitin Alkoller ile Kimyasal İndirgenmesi 22
4.3. Grafen Oksitin Çok Adımlı İndirgenmesi 22
4.4. Grafen Oksitin Tez Çalışmasında Kullanılan Askorbik Asit ile İndirgenmesi Konusundaki Mevcut Çalışmalar 23
5. TEMAS AÇISI 28
5.1. Islanabilirlik ve Temas Açısı 28
5.2. Temas Açısı Ölçüm Teknikleri 31
5.2.1. Optik Teleskop ve Video Kamera Yöntemi 31
5.2.2. Dinamik Tensiyometre 32
5.2.3. Toz maddeler için Washburn Yöntemi 32
6. SU TEMAS AÇISI ile KARAKTERİZE EDİLEN İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT YÜZEYLERİ 34
6.1.Kimyasal İndirgenmiş Grafen Oksit Yüzeylerin Temas Açıları 35
6.2.Termal İndirgenmiş Grafen Oksit Yüzeylerin Temas Açıları 36
7. MATERYAL ve METOT 38
7.1. Modifiye Tour Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi 38
7.2. İnce Grafen Oksit Film Hazırlanması 40
7.3. Askorbik Asit ile Grafen Oksit Film İndirgenmesi 42
7.4. KSV CAM 200 Cihazı ile Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Filmlerde Su Temas Açısının Ölçülmesi 44
8. BULGULAR ve YORUMLAR 46
8.1. Sulu Askorbik Asit Çözeltisinde Grafen Oksit Film İndirgenmesi Bulguları ve Yorumları 46
8.2. Askorbik Asit Çözeltisinde Grafen Oksit Film İndirgenmesi Üzerine SEM-EDX Bulguları ve Yorumları 64
9. SONUÇLAR 67

KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 74

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		Açıklamalar
°	:	Derece
$AgNO_3$	:	Gümüş nitrat
Al_2O_3	:	Alüminyum oksit
$AlCl_3$	:	Alüminyum klorür
Ar	:	Argon
Atm	:	Atmosfer
^oC	:	Santigrat
C	:	Karbon
cm^3	:	Santimetreküp
cos	:	Kosinüs
$CuCl_2$	:	Bakır klorür
Dak	:	Dakika
$FeSO_4$	:	Demir sülfat
g	:	Gram
Gpa	:	Elastisite modulü
H	:	Histeresiz
H	:	Hidrojen
H_2O_2	:	Hidrojen peroksit
H_2SO_4	:	Sülfirik asit
H_3PO_4	:	Fosforik asit
HCl	:	Hidroklorik asit
HI	:	Hidroiyodik asit
K	:	Kelvin
K	:	Materyal sabiti
$KMnO_4$	:	Potasyum permanganat

L	:	Litre
m	:	Metre
g	:	Kütle
mg	:	Miligram
$MgCl_2$	:	Magnezyum klorür
mJ	:	Milijoule
mL	:	Mililitre
mN	:	Milinewton
N_2	:	Azot
N_2H_4	:	Hidrazin
$NaBH_4$	:	Sodyum borhidrit
NaCl	:	Sodyum Klorür
$NaHSO_3$	:	Sodyum bisülfit
$NaNO_3$	:	Sodyum nitrat
nm	:	Nanometre
O_2	:	Oksijen
pH	:	Hidrojen potansiyeli
Rpm	:	1 dakika içerisinde gerçekleşen dönüş/devir
S	:	Kükürt
Sa	:	Saat
Si	:	Silisyum
SiC	:	Silisyum karbür
SiO_2	:	Silikon dioksit
t	:	Zaman
W	:	Watt
γ	:	Yüzey gerilimi
γ_{LV}	:	Sıvı-buhar yüzey gerilimi
γ_{SL}	:	Katı-sıvı yüzey gerilimi
γ_{SV}	:	Katı-buhar yüzey gerilimi

η	:	Viskozite
θ	:	Temas açısı
θ_a	:	İlerleyen temas açısı
θ_e	:	Denge temas açısı
θ_r	:	Gerileyen temas açısı
μm	:	Mikrometre
π	:	Pi
ρ	:	Sıvı yoğunluğu
Σ	:	Sigma
2D	:	2 Boyutlu
3D	:	3 Boyutlu
BBL	:	Polibenzimidazobenzofenanthrolin
D-GLC	:	Glikoz
DMF	:	Dimetilformamit
GO	:	Grafen oksit
HFTMS	:	(Heptadekafloro 1,1,2,2-tetradesil) trimetoksisilan
L-AA	:	Askorbik asit
MSA	:	Metansülfonik asit
NMP	:	N-metil-2-pirolidon
PTFE	:	Teflon
rGO	:	İndirgenmiş grafen oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Grafitin yapısı.	4
2.2:	Grafen yapısı.	6
3.1:	Grafen oksit yapısı.	7
3.2:	Grafen oksit sentezi.	11
4.1:	Grafitten indirgenmiş grafen oksit sentezi mekanizması.	13
4.2:	Grafen oksitin indirgenmesi.	17
4.3:	HFTMS reaksiyonu ve ısıl işlemde GO'nun yapı değişikliği.	21
4.4:	Alkol grupları kullanılarak grafen oksitin indirgenmesi.	22
4.5:	Askorbik asitin açık formülü.	23
5.1:	Ara yüzey gerilimleri vektörleri.	29
5.2:	İlerleyen ve gerileyen temas açıları.	30
5.3:	Dinamik tensiyometre yöntemi.	32
7.1:	Soğutma sirkülatöründen ve buna bağlı yalıtımı yapılmış boruların sarılması ile hazırlanmış ceketten oluşan soğutma sistemi içerisinde grafen oksit reaksiyonu.	38
7.2:	Sentez sırasında oksidasyon sonrası meydana gelen katı macun.	39
7.3:	Hidrojen peroksit-saf su ilavesi sonucu elde edilen sarı renkli karışım.	39
7.4:	Daldırma (dip coating) cihazı.	41
7.5:	Cam lama grafen oksit çözeltisi film kaplanması.	41
7.6:	Etüvde bulunan L-AA çözeltisi içerisindeki GO film.	42
7.7:	L-AA-Su çözeltisi içerisinde bulunan etüvde sıcaklıkla indirgenmiş GO film.	43
7.8:	Etüvde kurutulan indirgemiş GO film.	43
7.9:	KSV CAM 200 cihazı ile indirgemiş GO filmden ölçülen 83° su temas açısı.	44
7.10:	KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı.	45

8.1: 0.5 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açısının zaman ile değişimi grafiği. 47
8.2: 0.5 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ile değişimi grafiği. 48
8.3: 1 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açısının zaman ile değişimi grafiği. 49
8.4: 1 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ile değişimi grafiği. 50
8.5: 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açısının zaman ile değişimi grafiği. 52
8.6: 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ile değişimi grafiği. 53
8.7: 0.5, 1, 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açılarının sıcaklık ile değişimi grafiği. 54
8.8: 0.5, 1, 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açılarının zaman ile değişimi grafiği. 55
8.9: Sabit konsantrasyonda süre- temas açısı- sıcaklık değişimi 3 boyutlu noktasal gösterimli grafiği. 56
8.10: Sabit konsantrasyonda süre- temas açısı- sıcaklık değişimi 3 boyutlu blok gösterimli grafiği. 57
8.11: Sabit sıcaklıkta süre- temas açısı- konsantrasyon değişimi 3 boyutlu noktasal gösterimli grafiği. 58
8.12: Sabit sıcaklıkta süre- temas açısı- konsantrasyon değişimi 3 boyutlu blok gösterimli grafiği. 59

8.13: Sabit sürede sıcaklık- temas açısı- konsantrasyon değişimi 3 boyutlu noktasal gösterimli grafiği. 60
8.14: Sabit sürede sıcaklık- temas açısı- konsantrasyon değişimi 3 boyutlu blok gösterimli grafiği. 61
8.15: Temas Açısı=30° olan (indirgeme koşulları 0.5 mg LAA/su- 3 sa- 40 °C sıcaklık) numunenin SEM görüntüsü. 64
8.16: Temas Açısı=46° olan (indirgeme koşulları 1 mg LAA/su- 1 sa- 60 °C sıcaklık) numunenin SEM görüntüsü. 65
8.17: Temas Açısı=69° olan (indirgeme koşulları 2 mg LAA/su- 3 sa- 90 °C sıcaklık) numunenin SEM görüntüsü. 66

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Grafitin bazı fiziksel özellikleri.	4
2.2:	Grafenin bazı fiziksel özellikleri.	5
4.1:	Farklı sülfür içeren bileşikler ile grafen oksitin kimyasal indirgenmesi sonucu elementel bileşimler.	18
4.2:	Grafen oksitin askorbik asit ile indirgenme reaksiyonları tablosu.	25
4.3:	İndirgeyici ajanlar listesi ve C/O oranları.	26
6.1:	İndirgemiş grafen oksit tabakaların su kullanılarak ölçülen yüzey temas açıları.	34
8.1:	0.5 mg/mL Konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ve süre ile değişimi deneysel verileri.	46
8.2:	1 mg/mL Konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ve süre ile değişimi deneysel verileri.	49
8.3:	2 mg/mL Konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ve süre ile değişimi deneysel verileri.	51
8.4.	Belirli temas açılarının (24, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 83°) elde edildiği uygun konsantrasyon, sıcaklık ve süre tablosu.	63
8.5:	Temas Açısı=30° olan (indirgeme koşulları 0.5 mg LAA/ Su- 3 sa- 40 °C sıcaklık) numunenin EDX ile ölçülen C ve O oranları	64
8.6:	Temas Açısı=46° olan (indirgeme koşulları 1 mg LAA/ Su- 1 sa- 60 °C sıcaklık) numunenin EDX ile ölçülen C ve O oranları.	65
8.7:	Temas Açısı=69° olan (indirgeme koşulları 2 mg LAA/ Su- 3 sa- 90 °C sıcaklık) numunenin EDX ile ölçülen C ve O oranları.	65

1. GİRİŞ

Grafen, üç boyutlu (3D) grafitinin iki boyutlu (2D) hali olup olağan dışı özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedir. Çeşitli elektronik, optik, algılama, mikro akışkanlar ve ısı transferi uygulamaları nedeniyle mühendisler için cazibe merkezidir. Dahası, grafen bilim camiasına 2D yapıların benzersiz özelliklerini deneysel olarak araştırmak için bir fırsat sağlamıştır [Raj et al., 2013]. Yüksek kapasitansı ve iyi iletkenliği sayesinde grafen, elektrokimyasal enerji depolama aygıtları [Lin et al., 2015], [Kim et al., 2019] ve elektrokimyasal sensörler için elektrot malzemeleri [Huang et al., 2011] olarak yaygın olarak incelenmiştir [Wang et al., 2017].

Grafen elde edilmesi için grafitin tabakalara ayrılması, kimyasal buhar biriktirme yöntemi, epitaksiyel büyütme ve grafen oksitin indirgenmesi yöntemleri mevcuttur. Grafenin oksitlenmiş formu olarak bilinen "grafen oksit" (GO), olası düşük maliyet, büyük ölçekli üretim, tek ve birkaç tabakalı grafenin öncüsü olarak grafenle ilgili yapılan çalışmalarda dikkat çekmiştir [Wang et al., 2009]. Yüksek oksitlenmiş GO tabakaları genel olarak süperhidrofilik davranışa neden olurken, düşük oksidasyon derecesine sahip GO tabakaları, suya karşı iticilik gösterir. Fonksiyonel grup dağılımını grafen tabakalarında hidrofilik/hidrofobik fraksiyonu etkilemektedir [Hsieh et al., 2013]. Mekanik olarak üstün, mikro/nano-metre aralığında kalınlık ile GO filmleri, elektronik ve biyomedikal cihazlarda geniş bir uygulama alanına sahip olabilir [Mohan et al., 2015]. Yapılan çalışmalar GO ve grafen nano-kaplamaların su ayırma ve saflaştırma membranları olarak iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [Hu and Mi, 2013]. Ağır metal iyonlarını [Salihi et al., 2016] ve hidrofobik organik kirleticileri tutmak için adsorbent malzeme olarakta kullanılmaktadır. DNA'nın translokasyonunun saptanması [Traversi et al., 2013], diyabetin izlenmesi ve tedavisi için [Lee et al., 2013] biyomalzeme olarak da uygulanmaktadır.

Grafen oksite bağlı oksijen içeren fonksiyonel gruplar filmi yalıtır. Bu nedenle, oksijenli GO filmleri iletken hale getirmek için etkili bir oksijensizleştirme işlemi yapılmalıdır [Pei et al., 2010]. Oksijen içeren grupların uzaklaştırılması ile GO'nun sadece karbon içeren bir hale dönüştürülmesine grafen oksitin indirgenmesi denilir. Grafen oksitin indirgenmesiyle oksijen grupları uzaklaştığı için grafen tabakaları birbirine yaklaşır. GO'ya kontrol edilebilir indirgenme yapılması, bunların yüzey

özelliklerinin kontrol edilmesi ve tekrar edilebilir su temas açısı sonuçları alınması için önemlidir. Nano-biyoloji, kaplamalar, yazdırılabilir elektronik malzemeler gibi bazı özel uygulamalarda GO ve indirgenmiş GO'nun yüzeyleri ile solvent uyumu bilgisi önemlidir. Bu nedenle sistemlerin ıslatma özelliklerini inceleyerek yüzeysel davranışı karakterize edebiliriz. Katı yüzeylerin ıslatma özellikleri ise temas açısı ölçümü ile belirlenebilir [Perozzi et al., 2014].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmada amaç, ince GO filmlere kontrol edilebilir bir kimyasal indirgeme yapılarak tekrarlanabilir yüzey özelliklerinin elde edilmesidir. GO filmin bir kimyasal indirgeme ajanı olan askorbik asit ile indirgenme reaksiyonuna sıcaklık, süre ve askorbik asit konsantrasyonu değişimlerinin elde edilen kısmen indirgenmiş GO filmlerin su temas açısı ile ilişkisi kurulacaktır.

Bu amaçla kullanılacak olan GO sentezi "Modifiye Tour" yöntemi ile grafit tozu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önce, hazırlanan sulu GO dispersiyonundan kromik asit ile temizlenmiş cam lam üzerine daldırma (dip coating) yöntemiyle ince bir GO film kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında bu filmlerin indirgenmesi için numuneler farklı konsantrasyonlardaki sulu askorbik asit çözeltisi içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde bekletilmiştir. Laboratuvarımızda bulunan KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı ile elde edilen filmlerin su temas açısı ölçülmüştür. Böylece sıcaklık, indirgeyicinin konsantrasyonu, süre ve yüzey temas açısı korelasyonu kurulmuştur.

Tezin ikinci bölümünde grafitin ve grafenin yapısı ve kullanım alanları, üçüncü bölümde GO ve sentez yöntemi, dördüncü bölümde GO' nun indirgenme yöntemleri, beşinci bölümde yüzey temas açısının ölçüm yöntemi, altıncı bölümde ise su temas açısı ile karakterize edilen indirgenmiş GO yüzeyleri, yedinci bölümde materyal ve kullanılan metotlar açıklanmıştır. Sekizinci bölümde deneysel bulgular verilmiş ve tartışılmıştır. Dokuzuncu bölüm tezin son bölümü olup, elde edilen en önemli sonuçlar özetlenmiştir.

2. GRAFİT ve GRAFEN

2.1. Grafit Yapısı ve Kullanım Alanları

Romalılar için mangal kömürü yani köz anlamına gelen ‘carbo’ kelimesinden türetilen karbon günümüzde kömürden çok daha büyük anlamlar ifade etmektedir. Karbon çeşitliliği sebebiyle diğer elementlerden çok farklı bir yerdedir. Grafit, elmas, lonsdalit, fulleren tamamen karbondan oluşmaktadır fakat farklı fiziksel yapılara sahiptirler bu yüzden farklı isimlerle adlandırılmıştırlar Karbonun allotrop olarak bilinen birkaç formu vardır. Karbon materyaller bir sp^2 atomik yapıya sahiptirler. Sp^3 atomik yapıya sahip diğer materyaller, allotropik formunun adıyla adlandırılan elmas, lonsdalit, ve benzerleridir [Pierson, 1993].

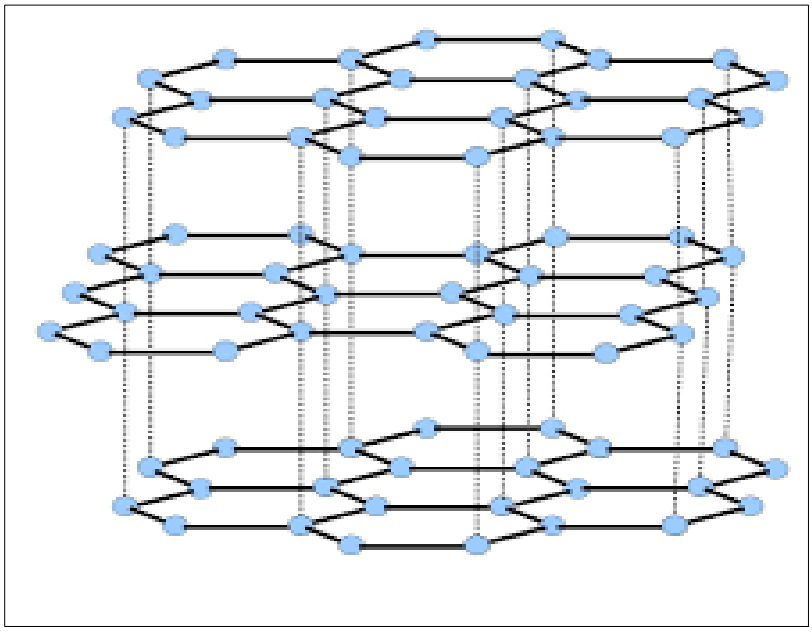
Doğal grafit yüzyıllarca insanlar tarafından bilinen ve dünyada birçok yerde bulunan bir mineraldir. 1855 yılında Brodie saf grafit hazırlayarak karbonun allotropu olduğunun tanımını yapmıştır [Brodie, 1855]. Günümüzde sentetik grafitin kullanımının yaygın olmasına rağmen bazı uygulamalar için doğal grafit hala tercih edilmektedir. Grafitte bulunan karbon atomları güçlü sigma (σ) bağları ile bağlanmıştır ve bu bağlanma şekli de grafite düzlemsel yapı vermektedir. Grafit pi (π) elektronlarına da sahiptir. Grafitin içindeki grafen tabakaları van der waals kuvvetleri ile birbirine tutunur [Pierson, 1993].

Grafit, alt alta sıralı tabakalardan oluşan altıgen halkalarla birbirine bağlı iki boyutlu yapıya sahiptir. Bağ kuvveti çok güçlü olmadığı için grafitin yumuşak ve kaygan bir malzeme olmasına neden olur. Bunlara ek olarak elektrik ve ısı iletkenliği iyidir. Grafitin yoğunluğu 2.26 g/cm^3 olduğundan yani düşük yoğunluklu olmasından dolayı havacılık ve uzay sanayisinde tercih edilir. Grafit en iyi refrakter malzemelerden birisidir çünkü yüksek erime noktasında sahiptir. Grafit, 100 atm ve sıcaklık 4200 $^{\circ}$K iken eriyerek sıvı hale geçer. Grafitin başka malzemelerle karıştırılıp, şekillendirilmesi geniş alanda kullanılmasını sağlamaktadır. Tablo 2.1’de grafitin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1: Grafitin bazı fiziksel özellikleri.

Fiziksel Özellikleri	Grafit
Kristal Yapı	Altıgen
Yoğunluk (g/cm^3)	2.26
Erime Noktası ($^\circ$K)	3800
İletkenlik (Sm/m)	2×10^5- 3×10^5

Grafitin en yaygın kullanım alanları, refrakterlik özelliğinden dolayı tuğlalar, döküm boyalar, elektrotlar; ısı iletkenlik özelliğinden dolayı ısı değiştiriciler, fren astarları, motor ve jeneratör fırçaları; karbon verici olmasından dolayı nükleer moderatör ve karbon yükselticiler; yağlayıcılık özelliği sayesinde lastik, fren astarı, piston halkaları; kimyasal asallık özelliği sayesinde pil karbonları, pas temizleyiciler, boyalardır. Şekil 2.1'de grafitin yapısı ile ilgili görsel verilmiştir [Web 1, 2018].



Şekil 2.1: Grafitin yapısı.

2.2. Grafen Yapısı ve Kullanım Alanları

Grafen bilinen ilk 2 boyutlu malzeme olup, karbon allotropudur. Grafit; grafenlerin bir araya gelmesiyle oluşmasına rağmen, grafit ve grafen farklı özellikler göstermektedir. Kovalent bağ ile bağlı karbon atomların altıgen bal peteği örgüsünde dizilmesiyle oluşturduğu grafen bir nanomaddedir [Geim and Novoselov, 2007]. Grafen, grafitin aksine bükülebilir ve esnetilebilir özelliktedir. Grafen yapısındaki karbon atomları arasındaki mesafe grafen katmanlarını birbirine bağlayarak grafiti oluşturan bağların mesafesinden daha kısadır bu sebeple grafit ve grafen özellikleri farklıdır. Grafiti oluşturan grafen katmanları birbirinden kolayca ayrılabilir. Buna ek olarak şeffaf ve son derece hafif bir materyal olan grafen ısıyı ve elektriği de iyi iletebilmektedir. Tablo 2.2'de grafenin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2: Grafenin bazı fiziksel özellikleri.

Fiziksel Özellikleri	Grafen
Kristal Yapı	Altıgen
Bağ Uzunluğu (nm)	0.142
Isıl İletkenliği (W m^{-1} K^{-1})	5000
Young Modülü (Gpa)	~1100

Grafen sahip olduğu benzersiz özelliklerden dolayı elektronik, kataliz, sensör, enerji dönüşüm ve depolama vb. uygulamalarda kullanımı yaygın olarak araştırılmıştır [Chen et al., 2013]. Kullanım alanları filtrasyon, kaplama, grafen bazlı kompozit malzemeler, yalıtım ve paketleme, pil, sensör, tarım endüstrisi, savunma sanayii ve giyilebilir teknolojidir.

Grafen üretimi için birçok farklı yöntem vardır. Bu grafen üretim yöntemlerinin önde gelenleri aşağıda özet olarak verilmiştir. Grafen üretim yöntemleri:

- Grafit Tabakalarının Ayrılması

Grafitte birbirine bağlı bir arada bulunan grafen tabakalarının mekanik veya kimyasal enerji kullanılarak ayrılması yöntemidir. 2004 yılında Novoselov ve arkadaşları yapışkan bant kullanarak, grafitten birkaç atom inceliğinde grafen üretmeyi başarmışlardır. Bu yöntem büyük miktarlı üretime uygun değildir. Ayrıca

elde edilen tabakanın genişlik ve incelik gibi özellikleri kontrolü zordur [Novoselov et al., 2004].

- Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Bu yöntem epitaksiyel olarak grafene uyumu olan bir yüzey üzerinde buhar fazındaki karbon atomlarının biriktirilmesi sonra ayırıcı bir ajan ile yüzeyden alınması temeline dayanmaktadır. Bu teknik ilk olarak nikel yüzey kullanılarak gerçekleştirilmiştir [Mattevi et al., 2011].

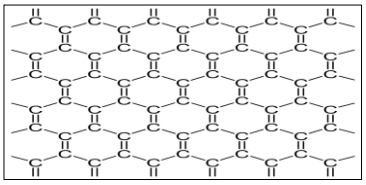
- Epitaksiyel Büyütme

Bu yöntemde ise silisyum karbür (SiC) tabakası 1150 ve 2000 $^{\circ}$C arasında bir sıcaklığa ısıtıldığında oluşan silisyum desorpsiyonu sonucu kalan karbonların bir araya gelip grafeni meydana getirmesidir. SiC tabakası kalınlığına bağlı olarak üretilen grafen katman sayısı değişiklik göstermektedir. Bu yöntemde desorbe olan silisyum bir çıkış yolu bulamayacağından tabakadan uzaklaşamayabilir ve büyüme daha sınırlı gerçekleşir [Kosynkin et al., 2009].

- Grafen Oksitin İndirgenmesi

Bu yöntem grafen oksitteki oksijen gruplarının ortadan kaldırılarak grafen oksitin sadece karbon içeren bir yapıya dönüştürülmesidir. Oksijensizleştirme işlemi çok adımlı indirgeme, termal olarak veya kimyasal olarak gerçekleştirilebilir. GO indirgenmesi bu tez çalışmasında kullanıldığı için dördüncü bölümün ikinci kısmında ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Grafen oksidin indirgenmesi zor ve zaman alıcı bir süreç olmasına rağmen yüksek çıktı sebebiyle üretim için en uygun yöntemdir [Eda et al., 2008], [Xie et al., 2013], [Chua and Pumera, 2014]. Şekil 2.2'de grafen yapısı ile ilgili görsel verilmiştir [Web 2, 2018].

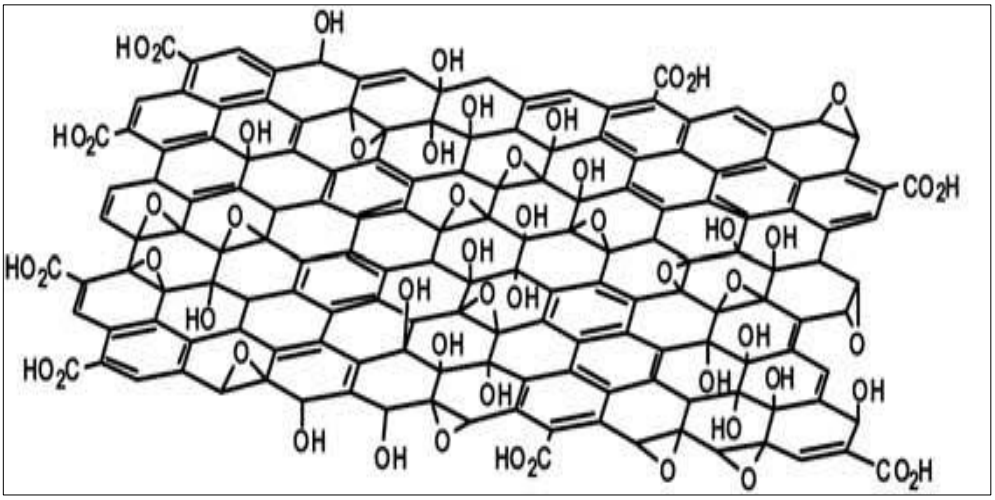


Şekil 2.2: Grafen yapısı

3. GRAFEN OKSİT ve SENTEZİ

Grafenin oksitlenmiş hali olarak bilinen grafen oksit (GO) çözücülerde kolay disperse olması, ayarlanabilir elektronik özellikleri ve iyi mekanik özellikleri nedeniyle kullanım alanı oldukça geniştir. GO tabakaları eğer iyi oksitlenmiş ise genelde süperhidrofilik davranış gösterir. GO sentezi yapılıp sonrasında indirgenerek grafen üzerindeki yalıtkan olmasına neden olan oksijen içeren kimyasal gruplar uzaklaştırılarak elde edilen grafene elektrik iletkenliği kazandırılır.

Grafitin oksidasyonu ile sentezlenen GO hem fonksiyonel gruplar içerir hem de hidrofilik yapıya sahip olur [Park and Ruoff, 2009]. Şekil 3.1'de GO yapısı görülmektedir [Dreyer et al., 2010].



Şekil 3.1: Grafen oksit yapısı.

Günümüzde GO olarak bilinen grafitik asit, ilk olarak Ceylon grafitinin potasyum klorat ve dumanlı nitrik asit içeren bir oksidasyon karışımı ile tekrar tekrar işlemden geçirilmesiyle 1859 yılında Brodie tarafından sentezlenmiştir [Brodie, 1859]. Yaklaşık olarak iki yüzyıl süredir varlığı bilinmektedir. Brodie'den sonra Staundenmaier ve Hummers ile de farklı yöntemlerle sentezlenmiştir. Kuvvetli asitlerin ve oksidantların oksidasyonu mantığına dayanan bu yöntemlerde reaksiyon koşullarına ve grafitin özelliklerine bağlı olarak oksidasyon özelliği farklılık gösterir [Staundenmaier, 1898], [Hummers and Offeman, 1958].

Brodie sentezi ve Staudenmaier'ın tariflerinde konsantre sülfirik asit ve nitrik asitlerde grafit potasyum klorat ile oksitlenmiştir. Bu yöntem zaman alıcı ve zararlıdır

çünkü potasyum klorat bir haftalık sürede dikkatli bir şekilde karıştırılması gereklidir. Ayrıca klor dioksit, karbon dioksit veya azot gibi inert bir gazla giderilmektedir.

Hummers yöntemine kadar tarif edilen yöntemler, zararlı kimyasallar kullanılarak, proses esnasında zehirli gazlar açığa çıkaran yöntemlerdir. Hummers methodunda ise grafit potasyum permanganat ve yüksek konsantrayonlu olan sülfirik asit ve sodyum nitrat ile reaksiyona sokulmaktadır [Hummers and Offeman, 1958]. Yıllar içerisinde bu üç yöntemin birçok modifiye edilmiş varyasyonları raporlanmıştır [Kovtyukhova et al., 1999]. Fakat bu üç yöntem hakkında az şey değiştirilmiştir. Günümüzde de bu üç yöntemin farklı varyasyonları kullanılmaktadır.

Sonrasında 2010 yılında Tour ve arkadaşları tarafından sentez esnasında sodyum nitrat yerine fosforik asit kullanılması önerilmiştir. Böylece daha yüksek oksidasyon verimi alınacağını söylemişlerdir. Bu yöntem "Tour yöntemi" olarak adlandırılmıştır [Marcano et al., 2010]. Tour yöntemi büyük partikül boyutlu grafitten de GO sentezlenmesini sağlamaktadır. Fakat Hummers yöntemine göre fazla asit kullanımı, oksidasyon sürelerinin uzunluğu ve saflaştırma prosesinin daha zor olması nedeniyle dezavantajlar içermektedir. Bu dezavantajlar sebebiyle Tour yöntemi Silva ve arkadaşları tarafından 2014 yılında modifiye edilerek, yeni bir sentez yöntemi önerilmiştir [Silva et al., 2014]. Bu "Modifiye Tour" yönteminde kullanılan toplam asit miktarı azaltılmış ve oksidasyon süresi ise daha kısa tutulmuştur. Literatürdeki diğer GO sentezi yöntemlerine göre daha basit bir saflaştırma yöntemi içerir [Silva et al., 2014].

Bu tez çalışmasında "Modifiye Tour" yöntemini kullanarak GO sentezi gerçekleştirilmiştir. Tezin üçüncü bölümünde Hummers, Tour ve Modifiye Tour sentez yöntemleri detaylı olarak açıklanmıştır.

3.1. Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi

Hummers yönteminde grafitin oksidasyonu su içermeyen konsantre sülfirik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganat reaksiyonu ile gerçekleştirilir ve GO elde edilir. Bu sentez yöntemini detaylı olarak şu şekildedir: Sıfır dereceye soğutulmuş buz banyosu içeresindeki 2.3 litre sülfirik asit içerisine toz halindeki 100 g grafit ve 50 g sodyum nitrat karıştırma altında ilave edilmektedir. Sonrasında bu karışıma 300 g potasyum permanganat eklenmektedir. Potasyum permanganat eklenirken sıcaklık

kontrolü sağlanması çok önemlidir. Güvenlik için sıcaklık 20° dereceyi aşmamalıdır. Potasyum permanganat ilavesi bittikten sonra buz banyosundan reaksiyon kabı çıkartılır ve yarım saat içerisinde reaksiyon sıcaklığı 35±3° dereceye gelmektedir. 30 dakika tamamlandıktan sonra karışımın içerisine 4.6 litre su ilave edilir fakat sıcaklığın 98° dereceye kadar yükselmesine sebep olur. Kahverengi renkli seyreltilmiş bu karışım 15 dakika bu şekilde tutulduktan sonra ılık su ile 14 litreye seyreltilerek hidrojen peroksit ile muamele edilmiştir. Hidrojen peroksit müdahalesi ile tortusal permanganat ve manganez dioksit çözünür manganez sülfata indirgenmesi sağlanır. Peroksit ilavesinden sonra çözeltinin rengi sarıya dönmektedir.

Bu süspansiyon filtrelenir ve filtrasyon sonucu filtre keki sarı-kanverengi bir renkte olmaktadır. Filtreleme süspansiyon sıcakken gerçekleştirilmedir çünkü yan reaksiyon olarak oluşan melitik asitin hafif çözünür tuzunun çökelmesi bu şekilde önlenebilir. Filtre keki toplam 14 litre ılık su ile yıkanarak, 32 litre suda yaklaşık %0.5 grafen oksit katı artığı gözlenir. Geri kalan tuz safsızlıkları reçineli anyon ve katyon değiştiriciler ile uzaklaştırılmaktadır. GO santrifüjlenerek kuru hale getirilir ve 40° vakumda fosfor pentaoksit ile dehidrasyon yapılmaktadır.

Oksidasyon yönteminde verim ürün içerisindeki grafit oksit oranı veya kabon-oksijen oranı ile ölçülebilir. Karbon- oksijen atomik oranı 2.1 ve 2.9 arasında olan grafit oksit numuneleri iyi reaksiyona girmiş olarak değerlendirilebilir. Buna ek olarak su içerinde süspanse edildiğinde oluşan çözeltinin rengi de oksidasyon derecesi hakkında fikir vermektedir. Parlak sarı renkli grafen oksit daha yüksek karbon-oksijen oranına sahipken yeşil-siyah renkli bir karışım zayıf oksidasyon derecesine sahip olur [Hummers and Offeman, 1958].

3.2. Tour Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi

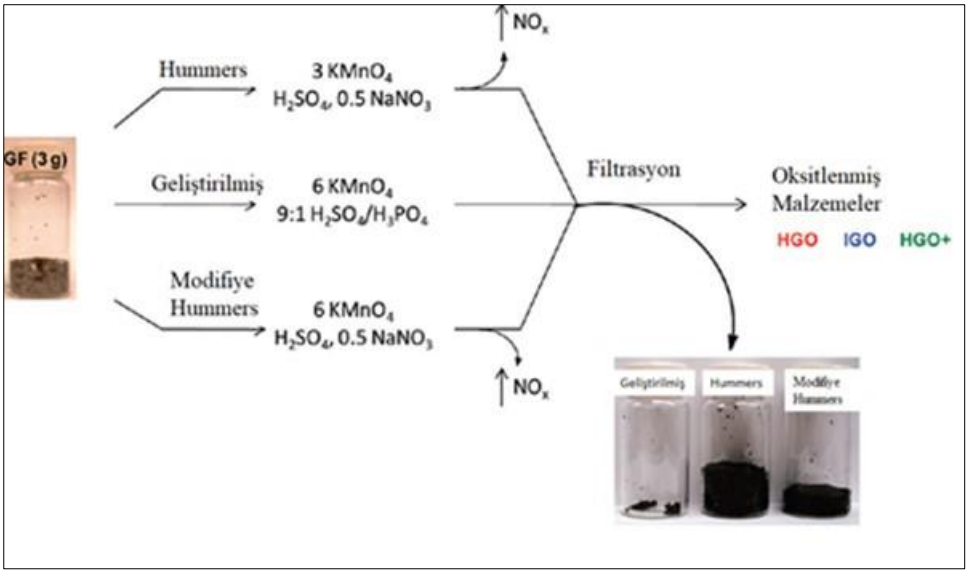
Marcano ve arkadaşları, 2010 yılında yaptıkları çalışmada grafen oksit sentezi için yeni bir method önermişlerdir. Mevcut kullanılan Hummers yönteminin geliştirilmiş halidir. Hummers yönteminde kullanılan sodyum nitrat ($NaNO_3$) kullanılmamıştır ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) miktarı arttırılmıştır. Bu reaksiyonda fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır ve 9:1 sülfirik asit (H_2SO_4)/H_3PO_4 oranı tercih edilmiştir. Bu şekilde geliştirilen Hummers methoduyla oksidasyon verimliliğinin arttırdıklarını raporlamışlardır. Ayrıca bu yöntemde Hummers methodu

ve Modifiye Hummers methodundaki gibi toksik gaz açığa çıkmamaktadır, sıcaklık kontrolü de daha kolay yapılmaktadır. Geliştirdikleri yeni methodun ismi Tour methodu olarak da bilinmektedir.

Tour methodunda 9:1 oranında H_2SO_4/ H_3PO_4 (360:40 ml) karışımına 3 g grafit ilave edilerek karıştırma altındayken 18 g $KMnO_4$ ilave edilir. 35-40° derece arasında hafif egzotermik bir reaksiyon meydana gelir. Reaksiyon sonrasında 12 saat karıştırma altına 50 °C'ye ısıtılmıştır. 12 saat sonrasında oda sıcaklığına soğutularak 400 mL buzla birlikte % 30 hidrojen peroksit (H_2O_2) 3 mL üzerine dökülmüştür.

Elde edilen çözelti elekten geçirilerek polyester elyaf ile filtrelenir. Sonrasında süzüntü 4 saat 4000 rpm'de santrifüjlenerek üstte kalan faz karışımdan uzaklaştırılmıştır. Kalan katı malzeme 200 mL su, 200 mL %30 hidroklorik asit (HCl) ve 200 mL etanol ile yıkanarak her yıkama sırasında tekrar elekten geçirilerek sonra filtrelenir. Yıkama işlemi sona erdiğinde kalan malzeme 200 mL eter ile pıhtılaştırılarak PTFE membran üzerinden süzülmüştür. Filtreden elde edilen katı vakumda oda sıcaklığında kurutulup, bu işlemler sonucunda 5.8 g ürün elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında kullanılan methodlardan modifiye Hummer methodu; Hummers methodunda kullanılan aynı kimyasallar olup sadece oranlarının değiştirilmiş halidir. Hummers methodu ile yapılan grafen oksit sentezi sonucunda 1.2 g katı elde edilirken, modifiye Hummers methoduyla 4.2 g katı grafen oksit sentezlenmiştir. Şekil 3.2'de GO sentezi şeklinde Hummers, Modifiye Hummers, Tour methodu olarak adlandırılan geliştirilmiş (improved) method özetlenmiştir [Marcano et al., 2010].



Şekil 3.2: Grafen oksit sentezi.

Tour methodu, Hummers ve modifiye Hummers yöntemine göre daha fazla miktarda hidrofilik oksitlenmiş grafit malzemesi sağlamaktadır ve daha basit bir protokolü vardır. Yüksek verim elde edilirken bu yöntemde toksik gaz oluşumu da önlenmektedir. Ayrıca büyük ölçek üretimi içinde bu yöntem daha caziptir. Örneğin membran ve sıcaklığa duyarlı cihaz üretimi gibi malzemelerin uygulamasında Tour yöntemiyle sentezlenen GO daha iyi performans göstermektedir [Marcano et al., 2010]. Ayrıca Tour yöntemi büyük partiküllü grafitten de GO sentezine olanak verir. Ancak Hummers yöntemine göre daha fazla asit kullanılmaktadır. Oksidasyon süresi de daha uzundur. Bunlara olarak saflaştırma prosesinin de zor ve karışık olması Tour yönteminin içerdiği dezavantajlardır [Silva et al., 2014].

3.3. Modifiye Tour Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi

Modifiye Tour yöntemi büyük partikül boyutlu grafit kullanılarak GO sentezlenmesine olanak vermektedir. Hummers yöntemi daha küçük partikül boyutuna sahip grafitler için uygundur. Modifiye Tour yöntemine uygun olarak 40 mL fosforik asit behere konularak karıştırma altında üzerine yavaş bir şekilde 200 mL sülfirik asit ilave edilir. Sülfirik ilavesinden sonra yükselen sıcaklık oda sıcaklığına gelene kadar beklenip sonra 5 g grafit ilave edilir. Potasyum permanganat ilavesinden önce dispersiyon soğutma sistemine yerleştirilir. Çünkü potasyum permanganat ilavesiyle

sıcaklık 55° yukarısına kadar çıkabilir. Reaksiyon gerçekleştiği behere 25 g potasyum permanganat eklenir.

Potasyum permanganat ilavesiyle yeşil renkli bir karışım elde edilir. Sıcaklık 50 °C'nin altında tutulmalıdır. Potasyum permanganat ilavesi bittikten sonra reaksiyon olduğunu beher 40 °C'de hazırlanan su banyosuna alınır ve burada karıştırılmaya devam edilir. Oksidasyon nedeniyle 1 saat sonrasında balık karıştırıcının karıştıramadığı kıvamlı bir karışım elde edilir. Sonrasında karıştırma işlemine 5-10 dakika da bir karıştırarak teflon çubuk ile devam edilir. Yaklaşık 3.5 saat sonunda koyu kahve renkli olan karışım içerisine 40 mL %35'lik H_2O_2 ve 600 mL saf soğuk sudan olaşan çözelti eklenir. Hidrojen peroksit ilavesinden sonra reaksiyon kabı ısınıp kabarcıklar olan parlak sarı renkli grafen oksit dispersiyonu oluşmaktadır. Potasyum permaganatın tamamen nötralizasyonu için bir gece bu dispersiyon bekletilir.

Saflaştırma prosesinde GO dispersiyonu 1 L %5 H_2SO_4 ve saf su çözeltisiyle karıştırılır. Silindir karıştırıcı tercih edilmiştir. Sonrasında GO çözeltisi 4000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilerek alt faz tekrar saf su ile yıkanır. Bu yıkama adımı saf su ile 3 defa tekrar edilir. Asit ve saf su ile yıkama işlemi sırasında GO tabakalara ayrışır. Alt katmanda daha büyük olmayan parçacıkları oluşurkan üst tabakada yumuşak jelimsi grafen oksit tabakları meydana gelir. Bu jelimsi yumuşak olan kısım spatula ile toplanarak 4 litre su ile karıştırılır. 3 dakika boyunca 400 rpm'de santrifüjlenip yıkanır sonra artık dispersiyon kahverengi ve berrak hale gelir. Son olarak 3 saat 6000 rpm'de santrifüje edilir. Son geldiği halde pH 3.0-3.5 arasında değişmektedir ve %0.9 katı madde içermektedir [Silva et al., 2014].

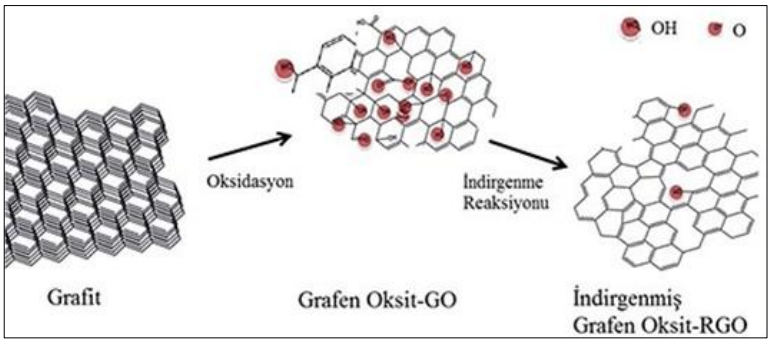
4. GRAFEN OKSİT İNDİRGENMESİ

GO iletkenlik ve mekanik mukavemet gibi konularda grafenin özelliklerini göstermemesine rağmen başka kullanım alanları sebebiyle önemli yere sahiptir. GO'ya bağlı oksijen içeren gruplar nedeniyle elektriksel iletkenliği düşüktür. GO filmi tekrar iletken hale getirmek için oksijensizleştirme işlemi yapılması gerekir [Pei et al., 2010] ve bu duruma GO'nun indirgenmesi denilmektedir. GO, oksijen içeren gruplarının ortadan kaldırılmasıyla sadece karbondan oluşan bir yapıya sahip olur [Perozzi et al., 2014].

GO'nun oksijensizleştirme işlemleri, yüksek sıcaklık termal tavlama, düşük sıcaklıkta kimyasal indirgeme veya çok adımlı hem termal tavlama hem kimyasal indirgemenin kullanıldığı birden fazla adımdan oluşan indirgeme yöntemiyle yapılabilir. Termal tavlama oldukça etkili bir yöntemdir fakat 1000 °C'nin üzerinde bir sıcaklık gerektirir, halbuki düşük sıcaklıkta indirgeme ise 100 °C'den daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilebilir.

Düşük sıcaklıkta kimyasal indirgeme pratik uygulamalar için son derece önemlidir, çünkü belli bir indirgeme derecesine sahip yüzeyinde belli sayıda hidroksil, karboksil ve epoksi gruplara sahip olan GO'lara endüstride çeşitli uygulamalar için ihtiyaç vardır [Pei et al., 2010]. Bununla birlikte kısmen indirgenmiş GO'nun (rGO) filmin elektrik iletkenliği düşük olduğundan, elektriksel uygulamalar için kontrollu indirgeme uygun değildir [Choudhury et al., 2013].

Grafitten önce GO sentezlenmesi sonrasında iletkenlik ve mukavemet gibi çeşitli amaçlarla oksijen gruplarının ortadan kaldırılarak oksijensizleştirme işlemi Şekil 4.1'de özet olarak gösterilmiştir [Web 3, 2018].



Şekil 4.1: Grafitten indirgemiş grafen oksit sentezi mekanizması.

4.1. Grafen Oksitin Termal İndirgenmesi

Becerril ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada, Hummers yöntemi ile GO sentezi yapmış ve bunların filmleri hazırlanarak termal indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Termal indirgeme için GO filmler azot, argon gazı veya vakum altında 400 °C ile 1100 °C arasındaki sıcaklıklarda ısıtılmıştır. GO'nun hızlı bir şekilde 1050 °C'ye kadar ısıtılması GO tabakaları arasında bulunan oksijenli grupların gaz halinde uzaklaşmalarına yol açmıştır. Ancak bu gazlaştırma işlemi sırasında oluşan büyük basınç GO'nun pul pul dökülmesine sebep olur. Yüksek sıcaklık altındaki (1000 °C) işlemler için SiC substratlar grafen film hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu çalışmada termal tavlama yapılan atmosferin farklılığı önemlidir. Hem inert, hem de vakumlu ortamda indirgeme işlemini gerçekleşmiştir [Becerril et al., 2008].

Perozzi ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada, Hummers yöntemiyle sentezledikleri grafen oksitin 72 nm Al_2O_3/Si ve 300 nm SiO_2/Si üzerinde film kaplamışlardır. İndirgeme işlemi ise 25'den 670 °C'ye kadar ultra yüksek vakumlu termal tavlama yoluyla gerçekleştirilmiştir. Optik mikroskop ile optik kontrast araştırması yapılmıştır. GO karakterizasyonu için önemli olan sp^2 hibridize C atomlarının fraksiyonuna çapraz bir korelasyon sağlanmıştır. Kalibrasyon grafikleri bildirilerek GO'nun indirgenme derecesinin kantitatif tahmini için kullanılabileceğini öngörmüşlerdir [Perozzi et al., 2012].

Hsieh ve arkadaşları 2013 yılında raporladıkları çalışmada, oksitlenmiş grafit levhalar üzerindeki su ve etilen glikol damlacıklarına karşı iticilik üzerindeki oksidasyon seviyesinin etkisini araştırmışlardır. Termal işlem oksitlenme derecesini ayarlamak için uygulanmıştır. O/C oranı, GO katmanların sıvı iticilikleri üzerinde olumsuz bir etki gösterir. En düşük O/C oranına (~% 8) sahip GO katmanı, su ve EG'nin maksimum temas açılarını sırasıyla 143.2° ve 135.2°'yi göstermiştir. Ek olarak, GO tabakalarının sadece ~%54 hidrofobik fraksiyonunun su damlasını tamamen itemediği görülmüştür. Bu bulgu, toplam ıslanma fenomeni için kritik noktanın simüle edilmesi ve GO tabakalarında hidrofobikliğin arttırılmasında bir fayda sağlamıştır. Bu çalışma farklı oksidasyon boyutlarına sahip GO yüzeylerinin su ve EG iticilikleri hakkında önemli bilgiler sunmaktadır [Hsieh et al., 2013].

2014 yılında Perozzi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 900 °C'ye kadar ultra yüksek vakumda termal olarak indirgenmiş GO ince filmlerdeki standart diol ve aromatik solventlerin temas açısı ölçümlerini bildirmektedir. Islanmanın kimyasal

olarak heterojen rejimde meydana geldiğini, yani yüzey pürüzlülüğünün (3 nm) numunelerin ıslatma özelliklerini etkilemediğini gösterir. İnce filmlerin yüzey serbest enerjisini hesaplamak için Zisman, Owens-Wendt ve Neumann yöntemleri uygulanmıştır. Yüzey serbest enerjisi, 51 mN/m ile 39 mN/m arasında değişir [Perozzi et al., 2014].

Rasuli ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada, termal olmayan mikrodalga etkilerinin kullanarak GO'nun ıslanabilirliği üzerine etkilerine bakmışlardır. Mikrodalga ışıması ile fonksiyonel karboksil grupları önemli ölçüde azalmaktadır. 20 dakika süren bir ışımayla karboksil fonsiyonel gruplar çıkartılarak indirgenmiş grafen oksite ıslanabilirlik testleri yapılmışıtr. Su emme kapsitesi yarıya düşerken su damlacıklarının temas açısının ~29.7° ile ~69.9° arasında arttığını raporlamışlardır. Kontrollü sıcaklıkta GO'nun mikrodalga destekli modifikasyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre karboksil fonksiyonel grupların mikrodalga ile çıkarılmasıyla GO'nun kararsızlığı azaltılabilmiştir. Karboksil gruplar çıkarılırken diğer fonksiyonel gruplarda GO yüzeyinde kaldığını raporlamışlardır. Karboksil fonksiyonel gruplar çıkarıldığı için GO filmlerin üzerinde ölçülen temas açısı 70 °C'ye yükselmektedir. Su emme kapasitesi ise yarıya düşmektedir. Bu sebeplerden dolayı GO filmlerdeki karboksil bileşiğin hidrofilik fonksiyonel grup olduğu raporlanmıştır [Rasuli et al., 2015].

Jin ve arkadaşları 2015 yılında raporladıkları çalışmada, termal tavlama ile indirgenmiş GO filmlerin hidroiyodik asit (%55) indirgenen filmlere göre daha yüksek indirgenme derecesine sahip olduğunu raporlamışlardır. Termal tavlama 600 °C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Termal tavlama ile indirgenmiş GO filmlerin termal iletkenlikleri ve indirgenme dereceleri diğer yöntemlerle indirgenmiş filmlere göre daha yüksektir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla indirgenmiş filmlerin ısıl iletkenlikleri artmaktadır. Bu durum indirgenme sırasında grafen tabakaları arasındaki ara noktaların daha yaklaşmasından kaynaklanmaktadır [Jin et al., 2015].

Raporlanan bu çalışmalar göre GO'nun indirgenmesi için termal tavlama yöntemi oldukça etkilidir. Etkili olmasına rağmen diğer indirgenme yöntemlerine göre bazı dezavantajları vardır. Bu dezavantajlar, kullanılan yüksek sıcaklıklardan dolayı GO tabakalarının zarar görmesi, yüksek sıcaklık için harcanan enerji maliyeti ve proseste kullanılması gereken argon veya azot gibi gazların yüksek maliyetli olmasıdır.

4.2. Grafen Oksitin Kimyasal İndirgenmesi

Oksidasyon işlemi uygulanarak fonksiyonel gruplar eklenmiş GO çeşitli indirgeyiciler ile reaksiyona sokularak indirgenmiş GO elde edilir. Oksijen grupların uzaklaştırılmasıyla görsel olarak GO çözeltisinin renginde kahverengiden siyaha doğru bir değişim gözlenir.

GO filmlerin kimyasal reaktiflerle indirgenmesi kullanılan kimyasallardan bazıları şunlardır: hidrazin [Stankovich et al., 2007], askorbik asit [Zhang et al., 2009], sülfür içeren bileşikler [Chen et al., 2010], hidroiyodik asit [Pei et al., 2010], sodyumborhidrit [Shin et al., 2009] , (heptadekafloro 1,1,2,2-tetradesil) trimetoksisilan (HFTMS) [Zhou et al., 2012], iyonik çözeltiler [Zhang et al., 2014], amin grupları [Shanmugharaj et al., 2013] ve alkol grupları [Dreyer et al., 2010]. Askorbik asit ile yapılan kimyasal indirgenme bu tez çalışmasında da kullanıldığı için ayrı bir başlık olarak "4.4. Grafen Oksitin Tez Çalışmasında Kullanılan Askorbik Asit ile İndirgenmesi Konusundaki Mevcut Çalışmalar" bölümünde anlatılmıştır.

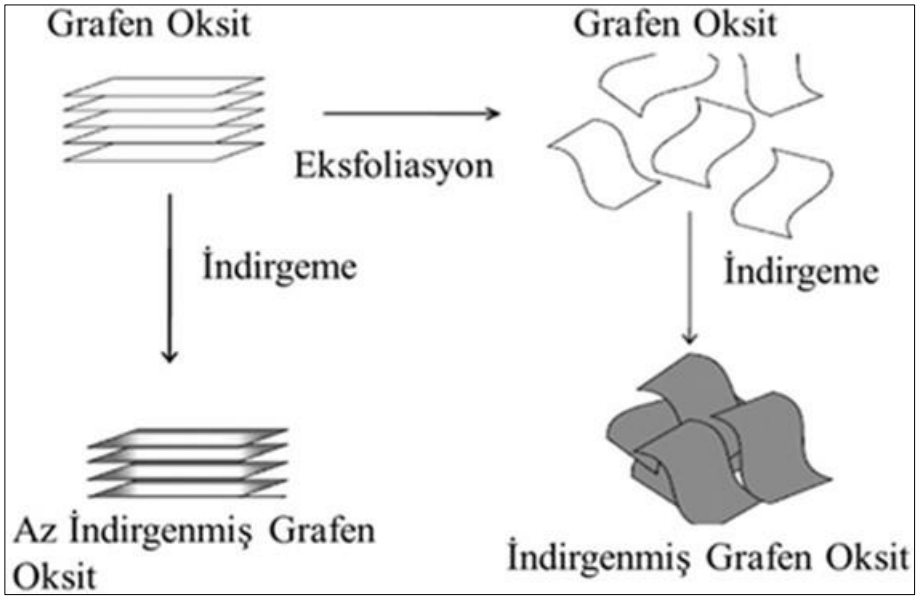
4.2.1. Grafen Oksitin Hidrazin ile Kimyasal İndirgenmesi

Stankovich ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada, GO indirgenmesini hidrazin hidrat ile yaparak 10.3 C:O oranı ve 2420 Sm/cm^{-1} iletkenlik elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada epoksil ve hidroksil grupların indirgenmesine ağırlık vermişlerdir. Bu çalışmada 100 mg grafen oksit için 1.00 mL hidrazin kullanılmıştır. Su içerisinde gerçekleşen bu deneyde indirgenme işlemi sırasında grafen katmanı hidrofobik olduğu için aglomere olmuştur. GO'nun indirgenmesiyle doymamış ve konjuge karbon atomlarından oluşan indirgenmiş GO'nun elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu raporlamışlardır [Stankovich et al., 2007].

Wang ve arkadaşlarının 2009 yılında raporladıkları çalışmada, grafitten Brodie's yöntemiyle elde edilen GO'ya hidrazin ile kimyasal indirgenme işlemi yapılmıştır. İnce film haline getirilerek yüzey özelliklerine bakılmıştır. Bu çalışmada GO tabakasının hidrofilikken grafen tabakasının hidrofobik olduğu raporlanmıştır. Grafen ve GO yüzey enerjileri sırasıyla 46.7 ve 62.1 mJ/m^2 olarak ölçülürken, doğal grafitin oda sıcaklığında 54.8 mJ/m^2'lik bir yüzey serbest enerjisi ölçülmüştür. Grafen bazlı biyomateryallerin, medikal aletlerin, yapısal kompozitlerin, elektronik cihazların ve

yenilenebilir enerji cihazlarının tasarımı ve üretimi için bu sonuçlar rehberlik sağlayacağını raporlamışlardır [Wang et al., 2009].

Park ve arkadaşlarının 2011 yılında raporladıkları çalışmada, hem katmanlarına tamamen ayrılmış GO, hem de katmanlarına ayrılmamış GO hidrazin ile indirgenmiştir. Her iki indirgenmiş GO birbirinden farklı kimyasal ve yapısal özellikler göstermiştir. Katmanlarına ayrılmış olan GO hidrazin ile indirgendiğinde aglomere olmuştur. Katmanlarına ayrılmış GO'nun indirgenme derecesi katmanlarına ayrılmamış GO'ya göre daha yüksektir. Şekil 4.2'de Park ve arkadaşlarının yaptığı çalışma şematik olarak gösterilmiştir [Park et al., 2011].



Şekil 4.2: Grafen oksitin indirgenmesi.

Dehghanzad ve arkadaşlarının 2015 yılında raporladıkları çalışmada, Hummers yöntemi ile sentezlenen GO dodesil amin ile fonksiyonel özellik kazandırılıp hidrazin ile indirgenmiştir. Oksidasyon işlemi sırasında aşılama yeteneğine sahip olan dodesil amin zincirleri sayesinde farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşmuştur. Sonrasında hidrazin hidrat ile yapılan indirgemeyle düşük dereceli oksijenli gruplar ve artan grafitizasyon olmuştur. Aglomerasyon önlenmesi için dodesil amin ve GO dimetilformamid içerisinde çözülerek stabil çözelti elde edilmiştir [Dehghanzad et al., 2015].

GO'dan işlenebilen grafenin hazırlanması tipik olarak hidrazin indirgeme aşaması içerir, ancak böyle bir reaktifin yüksek toksisitesi sebebiyle büyük ölçekli uygulamalarda kullanılması uygun değildir.

4.2.2. Grafen Oksitin Sülfür İçeren Bileşikler ile Kimyasal İndirgenmesi

GO'nun indirgenmesi için sülfür içeren bileşikler bir başka alternatiftir. Chen ve arkadaşları 2011 yılında raporladıkları çalışmada, hidrazin yerine sodyum bisülfat, sodyum sülfit, sodyum tiosülfat, sodyum sülfit nonahidrat, tionil klorid ve kükürt dioksit kullanarak indirgeme gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu indirgeme sonucunda elde edilen elementel bileşimler Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı sülfür içeren bileşikler ile grafen oksitin kimyasal indirgenmesi sonucu elementel bileşimler.

	GO	N_2H_4[a]	$NaHSO_3$[a]	N_2H_4[b]	$NaHSO_3$[c]	$NaHSO_3$[b]	$NaHSO_3$[d]
H (Kütle %)	1.310	0.77	0.52	0.63	0.43	0.77	0.64
N (Kütle %)	0.57	3.74	0.22	4.25	0.18	0.37	0.33
C (Kütle %)	44.84	84.51	81.76	84.87	82.33	83.92	82.97
S (Kütle %)	2.74	0.36	0.68	0.34	0.62	0.75	0.79
O (Kütle %)	50.54	10.62	16.83	9.91	16.44	14.19	15.27
C/O (Mol)	1.18	10.67	6.48	11.4	6.68	7.89	7.24
C/(N+O)(Mol)	1.17	7.57	6.39	7.66	6.59	7.66	7.07
C/(S+O)(Mol)	1.16	10.47	6.35	11.2	6.55	7.69	7.06

Tablo 4.1'de [a] 1.35 mmol, 3 sa, H_2O içerisinde, [b] 2.7 mmol, 3 sa, DMAc/ H_2O içerisinde, [c] 2.7 mmol, 3 sa, H_2O içerisinde, [d] 1.35 mmol,3 sa, H_2O içerisinde farklı grafen oksitin kimyasal indirgenmesi sonucu elementel bileşimleri göstermektedir.Tablo 4.1'den görüleceği üzere sodyumbisülfat iyi bir indirgeyici madde olarak kullanılabilir. Ayrıca sodyumbisülfat patlayıcı olmadığı ve daha az toksik olduğu için grafen oksit indirgenmesinde tercih edilebilir [Chen et al., 2010].

4.2.3. Grafen Oksitin Hidroiyodik Asit ile Kimyasal İndirgenmesi

Pei ve arkadaşları 2010 yılında raporlarında, hidroiyodik asit kullanarak GO'yu indirgemek için basit ama etkili bir yöntem geliştirmiştir. Asidik indirgeyici ajanlar ile

reaksiyon katalize edilerek epoksi grupların halkası açılarak hidroksil gruplara dönüştürür. Sonra ise hidroksit grupları ile halojen atomları yer değiştirir. Halojen atomları kolayca ortadan kaldırılarak grafen elde edilebilir. İndirgenme 1 saat boyunca 100 °C'de %55'lik hidroiyodik (HI) asit içinde gerçekleşmiştir. İndirgenme sonucundaki ölçülen C/O oranı 12'nin üzerindedir. Bu C/O oranı diğer kimyasal yöntemlerle indirgenmiş filmlerdeki C/O oranlarına göre daha yüksektir. Elektriksel iletkenlik olarakta hidrazin ile indirgenmeden daha başarılı sonuçlar alınmıştır [Pei et al., 2010].

Moon ve arkadaşlarının 2010 yılında yayınlanan çalışmalarında, plastik substrat üzerine kaplanan GO çözeltisinden indirgemiş GO elde etmek ve bunu kitlesel üretimde yapabilmek için hem gaz hem de solüsyon fazda düşük sıcaklıkta kimyasal yöntem geliştirilmesi gerektiğini bildirmişler. Asetik asit içeren hidroiyodik asit ile indirgeme işleminin yapılmasını ve bu yolun hidrazine göre daha güvenli bir yol olduğunu yazmışlar. İyodür içeren bu organik indirgenme maddesiyle oksijen fonksiyonel grupların yer değiştirmesi sonucu hem çözelti hem gaz fazlarda yüksek kalitede indirgenmiş grafen oksit elde edileceği yazılmıştır. Ayrıca indirgenmenin oda sıcaklığında bile gerçekleşebileceğine dikkat çekilmiştir. Bu yöntemin basitliği, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması, düşük sıcaklıkta işlem yapılabilmesi sebebiyle seri üretime uygun olduğu raporlanmıştır [Moon et al., 2010].

Choudhury ve arkadaşlarının 2013 yılında raporlanan çalışmalarında, polibenzimidazobenzofenanthrolin (BBL)/GO filmlerde hidroiyodik asit ile indirgenme yapılarak BBL/rGO (indirgemiş GO) nanokompozitleri elde edilmiştir. Bu çalışma BBL-MSA (metansülfonik asit çözeltisi) solüsyonunda GO'nun sıvı fazda katmanlarına ayrılması ve BBL/GO nanokompozit filmlerini HI solüsyonuna batırmak suretiyle kimyasal olarak indirgenmesi olarak iki ayrı adımdan oluşur. Ortam sıcaklığı değiştirilerek elektriksel iletken üzerindeki etkisine bakılmıştır. Bu yöntem etkili olması ve ayrıca aglomerasyonu önleyebildiği için diğer yöntemlere göre avantajlıdır. Kalıntı indirgeyici madde kalmayacağı raporlanmıştır. Grafen nanokompozit üretimi için bu yöntem tercih edilebilir [Choudhury et al., 2013].

4.2.4. Grafen Oksitin Sodyumborhidrit ile Kimyasal İndirgenmesi

Shin ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları çalışmada, hidrazin ve hidroiyodik asite alternatif olarak sodyumborhidrit ($NaBH_4$) ile indirgenme işlemi gerçekleştirmişler. Farklı konsantrasyonlarda indirgenenen GO filmlerin elektrik özelliklerini incelemişlerdir. Sodyumborhidrit ile indirgenen grafen oksit filmlerin direncinin hidrazin (N_2H_4) ile indirgenen grafen oksit filmlerde daha düşük olduğunu raporlamışlar. Heteroatomlardan dolayı hidrazin ile indirgenen grafen oksit filmlerde iletkenliğin daha yüksek olabileceği bildirilmiştir.

Kamatchi ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada, modifiye Hummers yöntemiyle GO elde ettikten sonra sodyum borhidrit ile kimyasal indirgeme yapmışlardır. Daha sonra farklı konsantrasyonlarda hazırlanan rGO/su nanoakışkanların termal iletkenlik, viskozite, yüzey geriliminin; konsantrasyon ve sıcaklıkla değişimini ortaya koymuşlardır. Yüzey gerilimindeki değişme esas olarak, sıvı-gaz arayüzünde rGO parçalarının toplanmasıyla yüzey enerjisinin artmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Ayrıca, konsantrasyon artışı ile temas açısında bir artış oluştuğunu raporlamışlardır [Kamatchi et al., 2015].

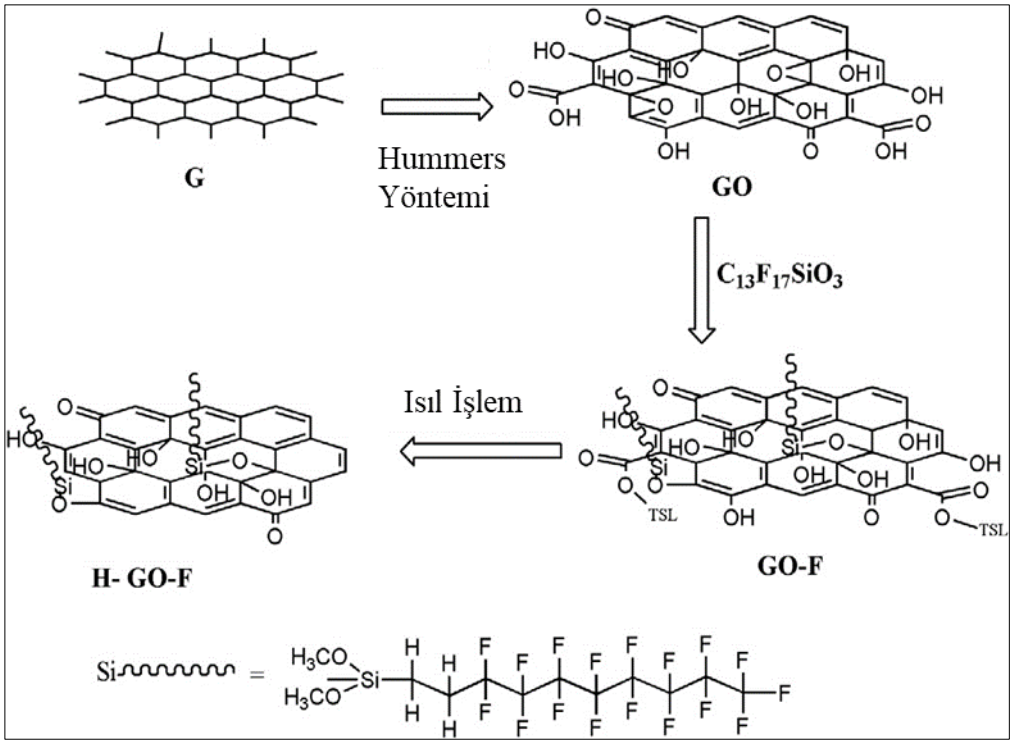
4.2.5. Grafen Oksitin İyonik Çözeltiler ile Kimyasal İndirgenmesi

Zhang ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada, yüksek sıcaklıkta tavlama veya herhangi bir toksik solvent içermeyen indirgeme işlemi uygulamışlardır. GO tabakalarını çeşitli iyonik çözeltiler ile indirgeyerek yüksek iletkenliği olan grafen filmler üretmek için basit ve uygun maliyetli yaklaşım önermişlerdir. GO çeşitli substratlar üzerinde $MgCl_2$, NaCl, $AgNO_3$, $FeSO_4$, $CuCl_2$ ve $AlCl_3$ gibi iyonik çözeltiler ile 90 °C'de indirgenmiştir. GO tabanlı filmlerin tümü kahverengiden griye renk değiştirmiş ve daha iyi elektro-iletkenlik göstermiştir [Zhang et al., 2014].

4.2.6. Grafen Oksitin (Heptadekafloro 1,1,2,2-tetradesil) trimetoksi silan (HFTMS) ile Kimyasal İndirgenmesi

Hidrazin, hidroiyodik asit ve sodyum borhidrite alternatif olarak kullanılan kimyasal indirgeyici ajanlardan biri (Heptadekafloro 1,1,2,2-tetradesil) trimetoksisilan

(HFTMS)'dir. Zhou ve arkadaşları 2012 yılında raporladıkları çalışmada grafitin katmanlarına ayrılarak sonrasında potasyum permanganat ve sülfirik asitle reaksiyonu sonucu GO sentezlemişler. Bunu HFTMS ile fonksiyonelleştirilerek sonrasında ısıl işlem uygulamışlardır. Yüksek hidrofobik ve yapıştırıcı performansına sahip olan grafen filmler elde edilmiştir. Düzensiz şekilde yığılmış çok katmanlı yapının aglomerasyonuda birkaç katı oluşturmaktadır. RGO filmler çok iyi süperhidrofobik ve oleofilik özellikler göstermiştir. Şekil 4.3'de reaksiyon mekanizması gösterilmiştir [Zhou et al., 2012].



Şekil 4.3: HFTMS reaksiyonu ve ısıl işlemde GO'nun yapı değişikliği.

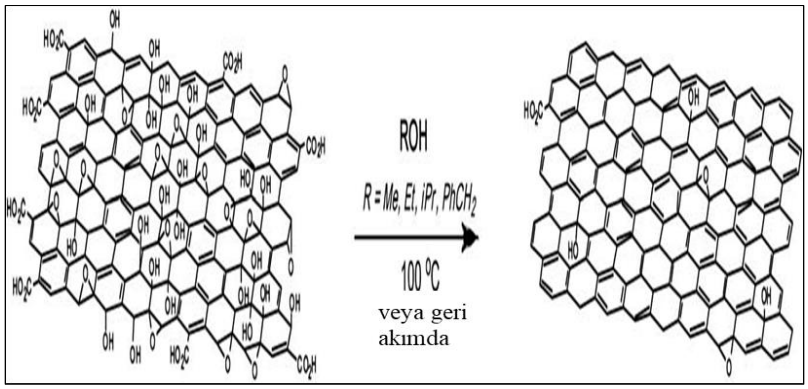
4.2.7. Grafen Oksitin Aminler ile Kimyasal İndirgenmesi

Shanmugharaj ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları çalışmada, GO yüzeyleri değişen zincir uzunluklarına sahip alkilaminler ile fonsiyonelleştirip sonrasında ısıl işlem uygulanmıştır. Bu uygulama süperhidrofobik yüzeylerin oluşumu ile sonuçlanmıştır. Hidrofobik uzun zincirli alkil gruplarından ve hidrofilik amin gruplarından oluşan alkilaminler, yüzeyde amin grupları ve GO'nun karboksilik asit bölgeleri arasındaki amidasyon reaksiyonu ve amin ve amin arasındaki nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları olmak üzere iki farklı reaksiyona sokuldu. Alkilaminle

modifiye edilmiş GO yüzeylerinde daha fazla pürüzlülük göstermiştir. Artan zincir uzunluğuyla bu fark daha da belirgin olmuştur. Aşılanmış alkilaminlerin zincir uzunluğuna bağlı olarak su temas açıları grafenin hidrofobik yapısını ortaya koymuştur. Yüzey enerji değerlerindeki azalmayla bu durum desteklenmiştir [Shanmugharaj et al., 2013].

4.2.8. Grafen Oksitin Alkoller ile Kimyasal İndirgenmesi

Dreyer ve arkadaşları 2010 yılında raporladıkları çalışmada, alkollerin GO için etkili indirgeyiciler olarak kullanabileceğini bildirmişler. Ucuz olan ve toksik olmayan alkollerin GO'yu indirgeyebileceği aynı zamanda hidrazin kullanılarak elde edilen iletkenlik, C:O oranları gibi sonuçlardan daha başarılı sonuçlar alınabileceğini raporlamışlardır. Yapılan indirgenmeler sonucunda C:O oranı 30:1'e kadar artmış ve 4600 Sm m^{-1} iletkenlik elde edilmiştir. Şekil 4.4'de alkol ile yapılan indirgenme işlemi gösterilmiştir [Dreyer et al., 2010].



Şekil 4.4: Alkol grupları kullanılarak grafen oksitin indirgenmesi.

4.3. Grafen Oksitin Çok Adımlı İndirgenmesi

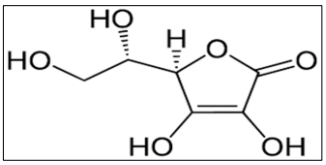
Genelde tek adımlı indirgenme işlemleri yani kimyasal veya termal indirgenme kullanılmaktadır. Kimyasal ve termal indirgeme yöntemlerinin bir arada sıralı uygulanmasıyla gerçekleşen "çok adımlı" yöntemler ise verimliliği arttırmak için önerilmiştir. 2008 yılında Eda ve arkadaşları raporladıkları çalışmada, çok adımlı yöntemle indirgeme yapmıştır. İlk olarak hidrazinle indirgeme yaparak böylece termal indirgeme için gereken sıcaklığın 200 ^{o}C'ye düşürmeyi sağlamışlardır. Bu çalışmada

tek katmandan birkaç katmana kadar değişen kalınlıkta GO filmlerinin oluşumunun kontrol edilebilirliğini raporlamışlardır. Bu sayede optoelektronik özellikler çeşitli büyüklüklerde ayarlanabilmekte ve yarı iletkenler yararlı hale gelmektedir. Fakat 550 ^{o}C'de yapılan indirgenme işleminde grafenin iletkenliği daha yüksektir. Çok adımlı yöntemin kullanılması ile yüksek enerji sarfiyatı sağlanabilir fakat elde edilecek elektriksel iletkenlik yüksek değildir [Eda et al., 2008].

Gao ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada 3 adımlı indirgeme yöntemi uygulamışlardır. İlk adımda sodyum borhidrit ile GO'ya deoksijenasyon uygulanmıştır. İkinci adımda 180 ^{o}C sıcaklıkta sülfirik asit kullanılarak hidroksil grupları parçalanmıştır. Üçüncü adımda indirgenme termal tavlama yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile oldukça yüksek bir C:O oranı olan 246 C:O elde etmişlerdir. Bu yöntem büyük ölçekli grafen üretimine alternatif bir yol sunmuştur [Gao et al., 2009].

4.4. Grafen Oksitin Tez Çalışmasında Kullanılan Askorbik Asit ile İndirgenmesi Konusundaki Mevcut Çalışmalar

Grafen oksitten işlenebilen grafenin hazırlanması tipik olarak hidrazin indirgeme aşaması içerir, ancak bu reaktifin yüksek toksisitesi sebebiyle büyük ölçekli uygulanmalarda kullanılması uygun değildir. GO süspansiyonlarının deoksijenasyon verimliliğini farklı indirgeyicilerle (sodyum borhidrit, pirogallol ve askorbik asit, hidrazin ile) karşılaştırıldığında indirgeme derecesi ve ilgili özelliklerin (örneğin, elektriksel iletkenlik) hidrazinin çok gerisinde kalmaktadır. Sadece askorbik asitin (C vitamini), hidrazin ile yapılan indirgenmelere oldukça yakın indirgenmiş süspansiyonlar ürettiği bulunmuştur. Askorbik asitin kimyasal yapısı Şekil 4.5'de verilmiştir [Web 4, 2018].



Şekil 4.5: Askorbik asitin açık formülü.

Zhang ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada, hidrazin ve hidrazin hidrat çok zehirli ve patlayıcı olduğundan GO'nun kararlı grafen levhalarına dönüştürülmesi için hafif bir indirgeyici olan ve toksik olmayan L-Askorbik asit (L-AA) kullanmışlardır. Çalışmalarında oda sıcaklığında sulu bir solüsyonda indirgeyici olarak L-AA kullanıldığında GO'nun oksijen işlevselliğinin önemli ölçüde kaldırılmasına ve rGO'nun elektronik konjügasyonunda önemli bir değişikliğe neden olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu avantajlar göz önüne alındığında L-AA basit ve çevre dostu bir indirgen olarak kabul edilebilir [Zhang et al., 2009].

Gao ve arkadaşları 2010 yılında raporladıkları çalışmada, grafen üretimi için ilk kez indirgeyici olarak vitamin C ve stabilizör olarak amino asit kullanılmıştır. Bu çalışmada Hummers yöntemiyle sentezlenen 0.1 mg mL^{-1} konsantrasyonunda 200 mL GO çözeltisi, 80 °C'de askorbik asit ile indirgenmiştir. Stabilizör olarak 20 mg mL^{-1} amino asit kullanılmıştır. Bu yöntemde elde edilen rGO'nun elektriksel iletkenliğinin diğer yöntemlerde üretilenlerle aynı olduğunu raporlamışlardır. Aynı zamanda bu yöntemde toksik reaktifler kullanılmadığı için biyo uyumlu malzemelerin üretimi içinde uygun olacağı raporlanmıştır [Gao et al., 2010].

2010 yılında Fernandez Merino M. J. ve arkadaşları yaptıkları araştırmada, hidrazin kullanılarak yapılan GO süspansiyonunun indirgenmesinde 0.1 mg mL^{-1} konsantrasyonunda 95 °C'de hidrazin monohidrat, sodyum borohidrit, pirogallol ve askorbik asit ile GO reaksiyona sokulmuştur. Askorbik asit ile indirgenmiş grafen oksidin süspansiyonları sadece suda değil aynı zamanda N, N-dimetilformamid (DMF) veya N-metil-2-pirolidon (NMP) gibi ortak organik çözücüler içerisinde hazırlanabildiği saptanmıştır [Fernandez Merino et al., 2010].

Xu ve arkadaşları 2015 yılında yapıkları çalışmada, L-AA, D-glikoz (D-GLC) ve çay polifenolü ile GO indirgenmiştir. Yaptıkları çalışmada bu üç indirgeyicinin GO'nun sahip olduğu oksijen içeren fonksiyonel grupları uzaklaştırmada etkili olduğunu ve elde edilen rGO'nun elektriksel iletkenliğinin iyi olduğu görülmüştür. Amonyak varlığında indirgeyici olarak L-AA kullanan GO numunesi, en yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. L-AA'nın indirgenme sürecinde amonyak varlığı, rGO tabakalarının aglomere olmasına engel olmuştur [Xu et al., 2015].

2018 yılında Khosroshahi ve arkadaşları raporladıkları bir çalışmada, çevre dostu ve doğal indirgeyici olan askorbik asit kullanmışlardır. Bu araştırmanın amacı çevre dostu olan askorbik asit ile toksik olan hidrazin ile GO'nun indirgenmesinin farklılığını ortaya koymaktır. GO nanopartiküller ultrasonikasyon kullanılarak dionize

su (0.5 mg/mL) içinde dağıtılmıştır. Sonra gereken miktarda NaOH ve indirgeyici ajan (hidrazin veya L-AA), GO titrasyonuna sırasıyla kuvvetli karıştırma altında ilave edilmiştir. Karışım 95 °C'ye ısıtılarak 1 saat tutulmuştur. Santrifüj (5 dak, 1600 rpm) kullanılarak çözeltiden ekstrakte edilen çökelti, üç kez DI su ve etanol ile yıkanıp sonrasında 15 saat boyunca 50-60 °C'de fırında kurutulmuştur. Askorbik asit ile indirgenen GO'nun iletkenliğinin ve elektrokimyasal tepkisinin hidrazine göre daha iyi olduğu raporlanmıştır [Khosroshahi et al., 2018]. Tablo 4.2'de askorbik asit ile indirgeme yapılan GO çözeltileri ile ilgili reaksiyon bilgileri özet olarak verilmiştir.

Tablo 4.2: Grafen oksitin askorbik asit ile indirgenme reaksiyonları tablosu.

Makale	Askorbik Asit Konsantrasyonu (mg/mL)	GO Konsantrasyonu (mg mL^{-1})	Süre	Sıcaklık (°C)	İndirgenme Şekli
Zhang 2009	1	0.1	12 sa 24 sa 48 sa	23	Batch Reaksiyon
Gao 2010	5	0.1	24 sa	80	Batch Reaksiyon
Merino 2010	0.053 0.088 0.176 0.325	0.1	4 sa 3 sa 30 dk 15 dk	95	Batch Reaksiyon
Xu 2015	1	0.1	2 sa	95	Batch Reaksiyon
Khosroshahi 2018	0.5	-	1 sa	95	Batch Reaksiyon

GO'nun oksijensizleştirme işlemi C/O oranının artması ile temsil edilir. Literatürde bulunan indirgeyici ajanlar ve indirgenme işlemi sonucu rapor edilen C/O oranları Tablo 4.3'de verilmektedir.

Tablo 4.3: İndirgeyici ajanlar listesi ve C/O oranları.

Yıl/Makale	İndirgeyici Ajanlar	C/O Oranı
2007 Stankovich S.	Hidrazin hidrat	10.3
2009 Shin H.J.	Sodyumborhidrür	8.6
2009 Gao W.	Sodrumborhidrür/Su	4.78
	Sülfirik asit	8.57
	Termal tavlama Ar/H_2	<246
2010 Pei S.	Hidroiyodik asit	12
2010 Fernandez M.J.	Vitamin C	12.5
	Hidrazin monohidrat	12.5
2010 Moon I.K.	Hidroiyodik asit	6.67
2010 Dreyer D.R.	Metanol	4
	Etanol	6
	İzopropilalkol	6.9
	Benzilalkol	30
2011 Park S.	Hidrazin monohidrat	10.2
2011 Chen W.	Sodyumbisülfit	7.9
2013 Hsieh T.C.	Termal tavlama 300 °C	2.5
	Termal tavlama 450 °C	3.3
	Termal tavlama 700 °C	10
2015 Mohan V.B.	Hidroiyodik asit	6.2
	Hidrazin hidrat	8.8
	Hidrojenbromür	12.5
2015 Jin S.	Hidroiyodik asit	6
	600 °C Temal tavlama/Si levha	7.39
	600 °C Temal tavlama	6.89
	800 °C Temal tavlama	13.64
	1000 °C Temal tavlama	15.42
2015 Xu C.	Askorbik asit	5.15
2017 Dehghanzad B.	Hidrazin hidrat /DMF	2.2

Yapılan araştırmalardan görüleceği üzere kullanılan solvent ile GO'nun uyumu önemlidir. Su temas açısı değerleri GO yüzeylerinin davranışları ile ilgili bize bilgi vermektedir. 5. Bölümde temas açısı ölçümü ve temas açısı ölçülen grafen ve GO yüzeyler anlatılmıştır.

5. TEMAS AÇISI

5.1. Islanabilirlik ve Temas Açısı

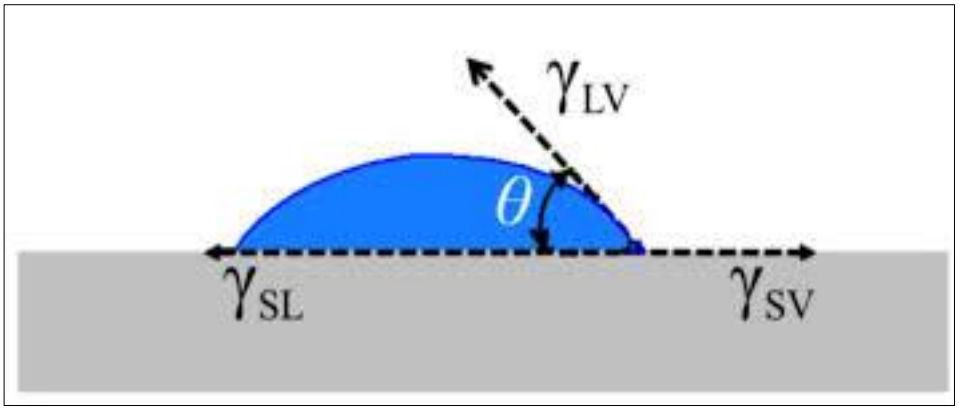
Islanabilirlik katı bir yüzeyin su veya başka bir sıvı ile kaplanması özelliğidir. Islanabilirlik katı yüzeylerin en temel ve en önemli özelliklerinden biridir. Katı bir substrat üzerinde duran bir su damlasının temas açısının ölçülmesiyle ıslanabilirlik özelliği belirlenebilir. Katı yüzeylerin ıslanabilirlik özelliği yüzey kimyasal yapısından ve yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanan yüzey enerjisine göre değişiklik gösterir. Deterjan, yağlama, sürtünme, kaplama işlemleri, yüzdürme, kataliz ve kimyasal, mekanik, mineral, metalurji, mikroelektronik, biyomedikal ve biyolojik endüstrilerdeki birçok proseste ıslanabilirliğin belirlenmesi önemlidir.

Su veya başka bir sıvı katı yüzey ile temas ettiğinde pek çok farklı durum oluşabilir. Bu sıvı katı yüzey üzerinde tamamen yayılabilir ve sıfır derece temas açısı ölçülebilir. Sıfır derece temas açısı ölçülen duruma "tam ıslatma" denilmektedir. Ölçülen temas açısı 90 dereceden küçükçe sıvı katı yüzeyi ıslatıyor demektir. Ölçülen temas açısı 90 dereceden büyükse sıvı katı yüzeyi ıslatmıyordur. Sıvı katı yüzey üzerinde 180 derecelik bir temas açısı meydana getiren küresel damla oluşturuyorsa o yüzeyde ıslanabilirlik yok demektir.

$\theta=0°$ ise tam ıslanma vardır; $\theta=180°$ ise hiç ıslanma yoktur; $\theta=90°$ ise kısmen ıslanma vadır; $\theta<90°$ ise sıvı ve katı arasında etkileşme ve kısmi ıslatma vardır ve $\theta>90°$ ise ıslanmanın olmadığı kabul edilir.

Su damlasının katı yüzeyle yaptığı temas açısı 150 dereceden büyükse “süperhidrofobik yüzey” denilir. Su damlasının katı yüzey yaptığı açı 5 dereceden küçükse buna “süperhidrofilik yüzey” denilmektedir.

Katı yüzeye Şekil 5.1’deki gibi sıvı damlası düşürdüğümüzde damla üç kuvvetin dengelenmesiyle durmaktadır [Web 5, 2018]. Bu kuvvetler katı ve sıvı arasındaki γ_{SL}, katı ve buhar arasındaki γ_{SV}, sıvı ve buhar arasındaki γ_{LV} ara yüzey gerilimlerinden meydana gelir.



Şekil 5.1: Ara yüzey gerilimleri vektörleri.

Üç fazın bir araya geldiği yerde üçlü nokta oluşur. Bu açının ölçülmesindeki amaç ıslanabilirliğin ölçülmesidir. 1805 yılında temas açısı ilk kez Young tarafından tanımlanmıştır. Üç fazın bir araya geldiği üçlü noktadan vektörel olarak şu eşitlik elde edilmiştir:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \tag{5.1}$$

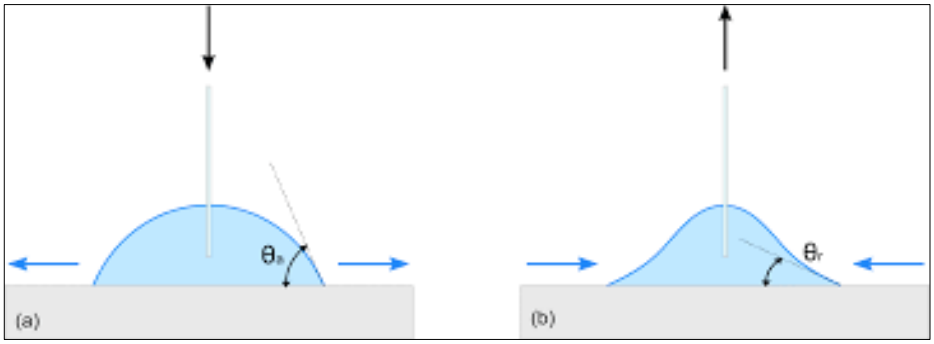
5.1 Numaralı denkleme "Young denklemi'' denilmektedir. Young denklemi olarak tanımlanan bu eşitlik ideal durumlarda geçerlidir. İdeal durumlar katı yüzeyin atomik olarak düz olması ve kimyasal homojenlik durumlarıdır.

Yüzey gerilimi sonucu yüzey enerjisi ortaya çıkmaktadır. Bir kristal yapı içerisindeki atomu düşünecek olursak her yönden çekme kuvvetine maruz kalır ve bu nedenle kararlı şekilde yerini koruyabilir. Yüzeydeki atomlar ise bu atoma uygulan çekme kuvvetini yarısını hissedeceği için yüzeyden ayrılma eğimi vardır. Bu yüzenden kopma eğilimi de yüzey gerilimini oluşturmaktadır. Yüzey gerilimi ve temas açısı doğru orantılı olarak değişir yani yüzey gerilimi azalırsa temas açısı da azalır. Yüzeyde pürüzlülük artması ise hidrofilik ve hidrofobik özellikleri arttırırken yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasına neden olacağı için etkileşme miktarını azaltır. Üç çeşit temas açısı ölçümü vardır. Bunlar:

- İlerleyen temas açısı (θ_a)
- Gerileyen temas açısı (θ_r)
- Denge temas açısı (θ_e)

İlerleyen temas açısı yüzeyde sıvının ilerlemesi ile ölçülür. Gerileyen temas açısındaysa yüzeyde sıvı geriye çekilmektedir. Denge temas açısı ise ilerleyen ve gerileyen temas açılarının ortasında kalır [Erbil, 2006]. Şekil 5.2'de ilerleyen ve gerileyen temas açıları ile ilgili görsel verilmiştir [Web 6, 2018].

$$\theta_{adv} >> \theta_e >> \theta_{rec} \tag{5.2}$$



Şekil 5.2: İlerleyen ve gerileyen temas açıları.

İlerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark Temas Açısı Karmaşası (Histeresiz) olarak tanımlanmaktadır.

$$H \equiv \theta_a - \theta_r \tag{5.3}$$

Temas açısı karmaşası yüzeylerin ideal koşullardan sapması nedeniyle meydana gelmektedir. Temas açısı karmaşasına yol açan beş ana sebep şu şekildedir:

- Yüzey pürüzlülüğü
- Yüzeyin mikroskobik kimyasal heterojenliği
- Damla boyut etkisi
- Moleküler oryantasyon
- Yüzeydeki deformasyon

5.2. Temas Açısı Ölçüm Teknikleri

Temas açısı ölçümü kolay gözükmekte olması oldukça yanıltıcıdır çünkü termodinamik açıdan temas açılarının doğru ölçümü çok çaba gerektirir. Ölçümün alınacağın yüzeyin uygun olması ve damla oluşturulurken kullanılan saf sıvı, iğnenin damla içeresindeki yeri gibi ayrıntılar çok önemlidir.

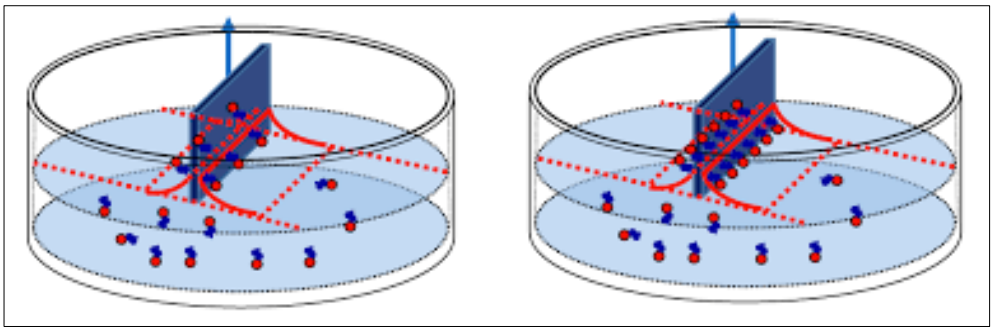
Temas açılarının ölçümleri için pek çok farklı yöntem geliştirilmiştir. Fakat günümüzde birkaç tanesi popüler ve kullanılmaktadır. Temas açısı; optik teleskop (goniyometre) ve video kamera yöntemiyle veya dinamik tensiyometre yöntemiyle ölçülebilirken toz maddeler için temas açısı Washburn yöntemleri ile ölçülmektedir [Erbil, 2006].

5.2.1. Optik Teleskop ve Video Kamera Yöntemi

Sıvı veya gazın katı yüzey ile teması sonucu oluşan damla veya hava kabarcığının doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilerek bu fotoğraf filminden yararlanarak açının tanjantı ölçülür. Görüntüleme optik teleskop veya video kamera kullanılarak yapılabilir. Video kamera yönteminde cihaz raylı sistem üzerine monte edilmiş video kamera, netliği kalibre edilebilen lens, örnek standı, ışık kaynağı, istenilen sıvının hacmini verebilen dispensır ve görüntü analiz programından oluşmaktadır. Günümüzde en çok tercih edilen video kamera ile kesit fotoğrafı çekilerek buradan ölçülen tanjant ile doğrudan temas açısının hesaplanmasıdır. Bu tekniğin uygulanabilmesi için ışık kaynağı ve yüksekliği hassas bir şekilde kontrol edilebilir olmalıdır. Operatörün deneyimi hassas sonuçlar elde edilebilmesi açısından önemlidir. Ölçüm tekniği çok zor olmamakla beraber ayrıca az miktarda sıvı kullanımı sağladığı için özellikle pahalı sıvılarla çalışılması gerektiğinde avantaj sağlamaktadır. Tek dezavantajı damla profilinde tanjant çizgisinin yerinin belirlenmesinin elle yapılmasıdır ki dikkatli yapılmadığında temas açısının belirlenmesinde büyük hatalar oluşturabilir.

5.2.2. Dinamik Tensiyometre

Katı yüzey sıvı ile temas ettirildiğinde oluşan kuvvetler tensiyometrik metotlar ile de ölçülebilir. Bu ölçüm için katının geometrisi, kesişme kuvvetleri ve yüzey gerilimi biliniyorsa temas açısı ölçülebilir. Bu yöntem içerisinde çeşitli zorluklar barındırır. Katının daldırılacağı sıvının yeterli miktarda olması gerekmektedir ve katı örnek uygun bir geometride olmalıdır. Katı örnek tensiyometrede asılı kalacağı için uygun büyüklükte olmalıdır. Kullanılacak katı yüzeyin daldırılacağı sıvıya temas eden her iki tarafı da aynı yüze sahip olmalıdır. Genelde Wilhelmy plakası kullanılarak bu ölçüm yapılır. Yüzey gerilimi bilinen sıvı içerisine daldırılan katının temas açısı hesabı yapılabilir. Şekil 5.3'de dinamik tensiyometre yöntemi görseli verilmiştir [Web 7, 2018].



Şekil 5.3: Dinamik tensiyometre yöntemi.

Bu yöntemin iki önemli kısıtlaması vardır. Bu kısıtlamalar katı örneği içine daldıracak miktarda fazla sıvı gerekmesi ve katı örneğin sabit bir uzunluğu ve çevresi olması gerekir. Fiber gibi yüzeylerin temas açısının ölçümü bu yöntemle yapılabileceği için avantaj sağlamaktadır [Erbil, 2006].

5.2.3. Toz Maddeler için Washburn Yöntemi

Gözenekli yapılarda gözeneklere sıvı girebileceğinden dolayı temas açısı ölçümü yapmak oldukça zordur. Bu zorluğu yenebilmek için Washburn tarafından geliştirilen kendi adını taşıyan yöntem mevcuttur. Gözenekli bir katıda sıvının yükselmesi şu denkleme göre olmaktadır:

$$t = \left(\frac{\eta}{K\,\rho_L^2\,\gamma\cos\theta}\right) m^2 \tag{5.4}$$

5.4 Numaralı denklemde t ile gösterilen temastan sonraki zaman, m absorplanan kütle, θ ise temas açısını, K ile materyal sabiti, η ile sıvının viskozitesi, ρ ile sıvının yoğunluğu, γ ile sıvının yüzey gerilimi ifade edilmiştir.Viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk başka deneylerle ölçülebilir. Bu denklemde temas açısı ve materyal sabiti iki bilinmeyen olarak kalır. K sabitini bulabilmek için test sıvısı kullanılır. Böylece temas açısı sıfıra ayarlanarak materyal sabiti hesaplanabilir.

6. SU TEMAS AÇISI ile KARAKTERİZE EDİLEN İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT YÜZEYLERİ

Düşük oksidayon derecesine sahip GO tabakaları suya karşı güçlü iticilik gösterirken, oksitlenme derecesi yüksek olan GO tabakaları hidrofilik davranış gösterir. 2015 yılında Dehghanzad saf grafitin hidrofobik olmasından dolayı yaklaşık 84° yüzey temas açısı verirken GO tabakanın ise oldukça hidrofilik olup yaklaşık 0° yüzey temas açısı verdiğini raporlamıştır. GO kaplanan yüzeyin özelliklerine bağlı olarak 0° temas açısı artabilmektedir. Literatürde rapor edilen indirgenmiş GO yüzeylerin su ile ölçülen yüzey temas açıları Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1: İndirgenmiş grafen oksit filmlerin su kullanılarak ölçülen yüzey temas açıları.

Yıl/Makale	Kimyasal Madde	Yüzey Temas Açısı
2009 Wang S.	Hidrazin hidrat	127°
2010 Moon I.K.	Hidroiyodik asit	78±1°
2012 Zhou Y.	HFTMS	106°
2013 Hsieh T.C.	Termal tavlama 300 °C	32°
	Termal tavlama 450 °C	124°
	Termal tavlama 700 °C	143±1°
2013 Shanmugharaj	Heksilamin / termal tavlama	96°
	Dekamin/ termal tavlama	121°
	Hekzadesilamin/ termal tavlama	152°
	Oktadesilamin/ termal tavlama	162°
2014 Perozzi	Termal tavlama 100 °C	70°
	300 °C	80°
	500 °C	85°
	900 °C	90°
2015 Rasuli	Mikrodalga/Amonyak çözeltisi	69±1°
2015 Kamatchi	Sodyumborhidrit 0.01 g/L	103°
	Sodyumborhidrit 0.1 g/L	108°
	Sodyumborhidrit 0.3 g/L	116°
2015 Dehghanzad	Hidrazin hidrat	61°

Tablo 6.1'deki farklı kimyasallarla indirgenen veya termal yolla yüksek sıcaklıkta indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açılarına bakıldığında birbirinden farklı sonuçlar içermektedir. En yüksek yüzey temas açıları olarak 143±1°, 152° ve

162° ölçümleri yapılmıştır. Hsieh ve arkadaşları 2013 yılında yaptığı çalışmada termal tavlama yöntemiyle 700 °C'de indirgenen GO filmde 143±1° ölçüm yapmışken, 2013 yılında yaptığı çalışmada Shanmugharaj ve arkadaşları amin grupları ile fonksiyonelleştirilme sonrasında termal tavlama gerçekleştirdiği çalışmalarında 152° ve 162° temas açıları ölçüm yapmışlardır. Wang 2009 yılında hidrazin hidrat ile indirgeme yaparak 127° ve Dehghanzad da 2015 yılında hidrazin hidrat ile indirgeme yaparak 61° temas açısı ölçmüşlerdir. Diğer bir yandan hidroiyodik asit ile indirgeme yapan Moon 2010 yılında 78±1° ölçüm yapmıştır. Kamatchi ise 2015 yılında farklı Sodyum borhidrit konsantrasyonlarında yaptığı indirgeme çalışmalarından 0.01 g/L konsantrasyonu için 103°, 0.1 g/L konsantrasyonu için 108°, 0.3 g/L konsantrasyonu için 116° ölçüm yapmıştır. Farklı temas açıları okunmasının sebepleri farklı kimyasallar ve farklı sıcaklıklarda indirgeme çalışmalarının gerçekleştirilmesidir.

6.1. Kimyasal İndirgenmiş Grafen Oksit Yüzeylerin Temas Açıları

Wang ve arkadaşlarının 2009 yılında raporladıkları çalışmada; grafit, GO ve hidrazin ile indirgenmiş GO yüzeylerin su ile statik temas açılarına bakılmıştır. Bu yüzeylerin ıslanabilirliği test edilmek istenmiştir. Raporladıkları bu çalışmaya göre grafit film ile su arasındaki statik temas açısı 98 ±1°, GO yüzeyde 67±1° ve hidrazin ile indirgenmiş GO yüzeyde 127° olarak ölçülmüştür. Grafit film hidrofobik özellik gösterirken GO film hidrofilik özellik göstermektedir. GO yüzeyin hidrazin ile kimyasal indirgenmesinden sonra yüzeydeki hidroksil ve epoksil gruplar ortadan kaldırılmıştır. İndirgenmiş GO filmin ıslanabilirliği grafit yüzeye daha azdır [Wang et al., 2009].

Moon ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmada, GO yüzeyin ve hidroiyodik asit ile indirgenmiş GO yüzeyin su ile ıslanabilirlikleri değerlendirilerek indirgenme seviyesi hakkında yorum yapılmıştır. GO yüzeyin ve hidroiyodik asit ile indirgenmiş GO yüzeyin ölçülen su temas açıları sırasıyla 62 ±1° ve 78 ±1°'dir. Hidroiyodik asit ile indirgenmiş olan GO yüzey yüksek elektrik iletkenliğine sahip ve hidrofobiktir [Moon et al., 2010].

Zhou ve arkadaşları 2012 yılında raporladıkları çalışmada; GO, HFTMS ile modifiye edilmiş GO yüzeyin süperhidrofobikliğini belirlemek için su temas ölçümlerini yapmışlardır. GO filmden 37 ±1°'lik su temas açısı ölçerken HFTMS ile

modifikasyonu yapılan GO film 106° su temas açısı ölçülmüştür. GO yüzey hidrofilik davranış gösterirken HFTMS modifikasyonu sonucu hidrofobik bir yüzey sergilemiştir [Zhou et al., 2012].

Shanmugharaj ve arkadaşları 2013 yılında raporladıkları çalışmada, amin grupları aşıladıkları GO yüzeylere sonrasında termal tavlama ile indirgenme gerçekleştirmişler. Sırasıyla termal tavlama gerçekleştirilmiş heksilamin, dekamin, hekzadesilamin ve oktadesilamin yüzeylerden 96°, 121°, 152° ve 162° su temas açıları ölçülmüştür. Termal tavlama GO filmlerin hidrofobikliğini önemli ölçüde değiştirmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak termal olarak tavlanmış heksadesilamin aşılanmış GO ve oktadesilamin ile aşılanmış GO'nun süperhidrofobik kaplamalar için pratik malzemeler olabileceğini raporlamışlardır [Shanmugharaj et al., 2013].

Kamatchi ve arkadaşları 2015 yılında, farklı konsantrasyonlarda sodyumborhidrit kullanarak GO yüzeylere indirgenme gerçekleştirmişlerdir. Sırasıyla 0.01 g/L, 0.1 g/L, 0.3 g/L konsantrasyonlarda sodyumborhirit kullanılarak gerçekleştirilen GO yüzeylerde indirgenme sonucunda 103°, 108° ve 116° su temas açıları ölçülmüştür. Raporlanan bu çalışmada konsantrasyon artışı ile temas açısındaki artış görülmektedir [Kamatchi et al., 2015].

2015 yılında Dehghanzad ve arkadaşları, GO'ya dodesil amin ile fonksiyonel özellik kazandırıp hidrazin ile indirgeyerek hidrofiliklik ve hidrofobiklik değerlendirmesi için su tamas açısı ölçmüşlerdir. Saf grafit, 84°'lik temas açısı ile hidrofobik özellik gösterirken GO ise 0°'lik temas açısına sahip doğal hidrofilik malzemedir. 140°'lik temas açısına sahip olan dodesil amin, alkil zincirleri nedeniyle hidrofobik bir malzeme olarak kabul edilir. GO'nun dodesil amin zincirleri ile yüzey fonksiyonelleştirilmesi, temas açısını 54°'ye arttırmıştır. Fonksiyonelleştirilen GO numunesinin kısmi bir hidrofilik malzeme olarak kabul edildiğini göstermiştir. Fonksiyonleştirilen GO numunesi, hidrazin hidrat indirgendiğinde su temas açısı 54°'den 61°'ye yükselmiştir [Dehghanzad et al., 2015].

6.2. Termal İndirgenmiş Grafen Oksit Yüzeylerin Temas Açıları

2013 yılında Hsieh ve arkadaşlarının raporladıkları çalışmada, indirgenmiş GO filminin üzerindeki su ve etilen glikol damlacıklarına karşı iticiliğinin oksidasyon seviyesine etkisini bildirmişlerdir. İndirgeme için 300°, 450° ve 700° sıcaklıklarda

termal tavlama gerçekleştirilmiştir. 700° sıcaklıkta gerçekleştirilen termal tavlamada en düşük O/C oranına sahip GO yüzeyi (~% 8), suyun maksimum temas açısına sahip olduğu 143±1°'yi gösterir. 300°, 450° sıcaklıklarda yapılan termal tavlamada sırasıyla 32° ve 124° su temas açıları ölçülmektedir. Yapılan bu çalışmada farklı oksidasyon oranlarına sahip yüzeylerin su ve etilen glikol iticilikleri hakkında bilgi verilmiştir [Hsieh et al., 2013].

2014 yılında Perozzi ve arkadaşlarının raporladıkları çalışmada GO yüzeylere sırasıyla 100°, 300°, 500° ve 900 °C'de termal tavlama gerçekleştirilerek sırasıyla 70°, 80°, 85° ve 90° su temas açıları ölçülmüştür. Suyun dışında standart diol ve aromatik solventlerinde temas açısı ölçümleri raporlanmıştır. Yüzey pürüzlülüğü 3 nm'nin altında olan yüzeylerde ıslatma özelliklerinin değişmediği raporlanmıştır [Perozzi et al., 2014].

2015 yılında Rasuli ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada GO'nun mikrodalgada indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. GO, 0.1 mL amonyak çözeltisiyle karıştırıldıktan sonra mikrodalgada sırasıyla 1, 5, 10 ve 20 dakika tutulmuştur. Sonuç olarak mikrodalga etkisiyle hidrofilik fonksiyonel gruplar azalmıştır. 20 dakika mikrodalgada tutulan GO' nun su temas açısı 29 ±1°'den 69 ±1°'ye yükselmektedir. GO yüzeyi karboksil gruplarının çıkarılmasıyla hidrofobik hale gelmektedir. GO tabakaları üzerindeki ana hidrofilik fonksiyonel gruplar bu karboksil bileşiklerdir.

Tablo 6.1'de bulunan ve 6.1 ve 6.2 numaralı konu başlıklarında anlatılan verilerden de görüleceği üzere ölçüm alınan en yüksek su temas açıları 700 °C gibi yüksek sıcaklıklarda termal tavlama işlemi ile elde edilmektedir. Termal tavlama yöntemiyle daha yüksek su temas açıları alınmasına rağmen bu yöntem yüzeye zarar verip yüzeydeki pürüzlülüğü ve poroziteyi arttırması sebebiyle büyük ölçekli üretime uygun değildir. Kimyasal yöntem ile indirgeme yapılan çalışmalara bakıldığında ise hidrazin hidrat, hidroiyodik asit ve sodyum borhidrit ön plana çıkmıştır. Fakat bu kimyasalların toksik olması ve aynı kimyasalla indirgeme yapılıp oldukça farklı yüzey temas açıları elde edilmesinden dolayı kendi içlerinde uyuşmazlıklar barındırır. Bütün bu sebeplerden dolayı GO'nun L-AA ile kimyasal indirgemesi yapılarak hem daha çevreci hem büyük ölçekli üretime uygun hem de kontrol edilebilir yüzey temas açıları ölçümleri alınmıştır.

7. MATERYAL ve METOT

7.1. Modifiye Tour Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi

Bir behere 16 mL fosforik asit konularak üzerine karıştırma altında yavaş bir şekilde 80 mL sülfürik asit ilave edildi. Bu karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra karıştırma altında yavaş bir şekilde 2 g grafit (Sigma Aldrich, ~150 μm) bu karışıma eklenerek dispersiye edildi. Dispersiyon Şekil 7.1'de görülen 15 °C'ye getirilmiş soğutma ceketi içerisine alınarak içerisine 10 g potasyum permanganat 400 rpm karıştırma altında yarım saat içerisinde yavaş bir şekilde eklendi.

Şekil 7.1: Soğutma sirkülatöründen ve buna bağlı yalıtımı yapılmış boruların sarılması ile hazırlanmış ceketten oluşan soğutma sistemi içerisinde grafen oksit reaksiyonu.

Potasyum permanganatın ilavesi tamamlandıktan sonra karışım yeşil renkli hale gelmiştir ve sıcaklık ~30 °C'ye yükseldi. Potasyum permanganatın dispersiyona eklenirken oluşabilecek patlamaların önüne geçmek için ortam sıcaklığı 50 °C'nin altında tutulmalıdır. Önceden 40 °C'deki su banyosu hazırlanarak yeşil renkli olan bu karışım banyo içerisine konuldu. Banyoda 500 rpm'de karıştırılmaya devam edildi. Su banyosuna alınan karıştırma altındaki bu çözelti 2 saat sonrasında oksidasyon nedeniyle kıvamlı bir hale geldi. Magnetik karıştırıcının viskozite artışı nedeniyle

karıştıramadığı bu aşamadan sonra el ile teflon çubuk kullanılarak 7 dakikada bir olmak suretiyle 2.5 saat karıştırmaya devam edildi. Sonrasında karışım Şekil 7.2'de görülen karıştırmakta zorlanılan macun kıvamına geldi.

Şekil 7.2: Sentez sırasında oksidasyon sonrası meydana gelen katı macun.

Şekil 7.2'deki kıvama gelen karışım üzerine önceden hazırlanan 16 mL hidrojen peroksit ve 240 mL 10 °C'deki saf su karışımı yavaş bir şekilde eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Hidrojen peroksit ilave edilirken köpürmeler ve sıcaklık yükselişi (~70 °C) meydana geldi. Koyu kıvamlı karışıma hidrojen peroksit çözeltisi tamamen eklendikten sonra Şekil 7.3'de görülen sarı renkli bir karışım elde edildi.

Şekil 7.3: Hidrojen peroksit- saf su ilavesi sonucu elde edilen sarı renkli karışım.

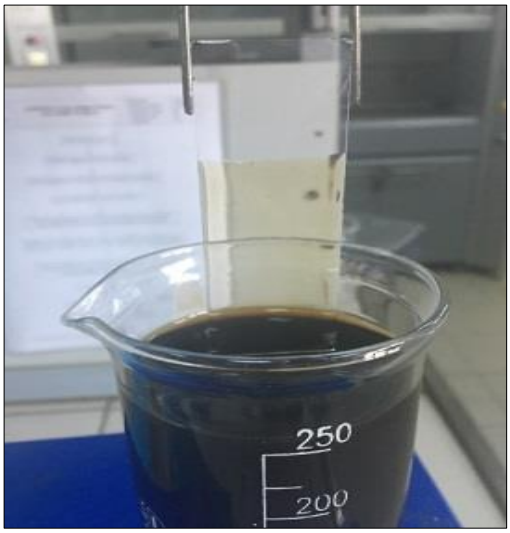
Bu sarı renkli karışım, potasyum permangantın tamamen nötralizasyonu için bir gece bekletildi. Sonra safsızlıklardan arındırmak için 13.500 rpm'de 15 dakika santrifüjlenir ve üst faz dekante edildi. Metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla santrifüj tüplerinde dipte kalan katı tekrar bir beherde toplanıp, üzerine önceden hazırlanmış 400 mL %5'lik sülfirik asit çözeltisi eklenerek tekrar dispersiye edildi ve 13.500 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiş ve üst faz dekante edildi. Ardından bu işlem saf su ile 15 kez (3x400 mL) tekrar edildi. GO partiküllerinin genleşip tabakalarına ayrışması için asit ve saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildi. En son yıkama sonunda tüplerin dibinde kalan GO saf su yardımıyla bir beherde toplanarak dispersiyon haline getirildi. Sonrasında bu dispersiyon oksidasyona uğramamış grafit ve tabakalarına ayrılamayan GO'yu ayırmak için 3.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendi. Üst faz toplanarak ve ağzı kapalı bir şişede muhafaza edildi. Bu dispersiyon içerisinden 10 mL'lik numuneler alınarak 3 tekrarlı olarak katı madde tayini yapıldı. Katı kütle tayini için etüve konulan numunelerin, konulmadan önce ve etüvde içerisindeki suyun buharlaşıp sabit tartıma geldikten sonraki ağırlık ölçümleri yapıldı. GO çözeltisinin konsantrasyonun 4 mg/mL olduğu belirlendi. Katı madde tayini sonucu verim olarak 1 g grafitten 1.24 g GO elde edildiği belirlendi.

7.2. İnce Grafen Oksit Film Hazırlanması

Cam lamların yıkanması için sodyum dikromat çözeltisi hazırlandı. 50 g sodyum dikromat 80 mL saf suda karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine yavaş yavaş H_2SO_4 çözeltisi 1 L tamamlanıncaya kadar ilave edildi. Soğumaya bırakıldı, sonra koyu renkli cam şişeye alındı. Önceden kromik asitte bekletilerek saf su ile yıkanıp kurutulan cam lam üzerine hazırlanan 4 mg/mL konsantrasyonlu GO çözeltisi ile kaplama yapıldı. Kaplama işlemi Şekil 7.4 görülen daldırma (dip coating) cihazıyla gerçekleştirilir.

Şekil 7.4: Daldırma (dip coating) cihazı.

Şekil 7.5'de görülen dikey giriş çıkışı ayarlanabilir olan cihaza yerleştirilecek olan beher içerindeki indirgenmiş GO çözeltisine 0.225 cm/s hızla daldırma ve çıkarma işlemi gerçekleştirildi. Çözelti içerisinde temiz cam lam 1 dakika tutulup daha sonra çıkartıldı ve kısa süre açık havada kurutuldu.

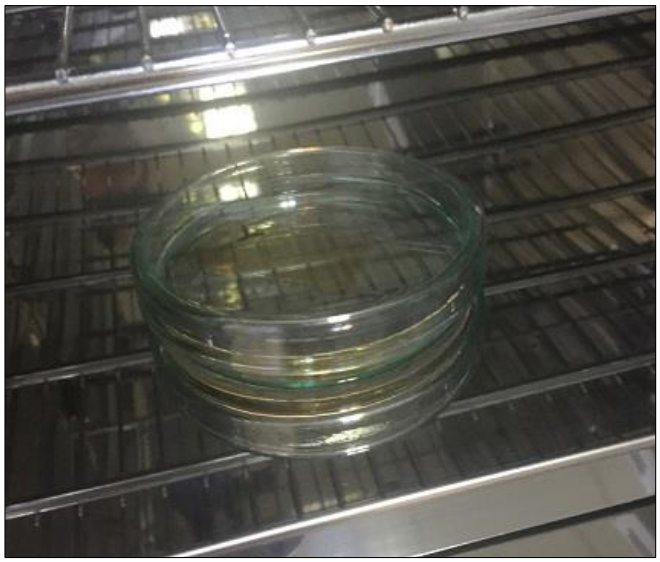


Şekil 7.5: Cam lama grafen oksit çözeltisi film kaplanması.

GO film kaplaması yapıldıktan sonra tüm cam lamlar 1 saat 100 °C'de olan etüvde bekletilerek kuruması sağlandı.

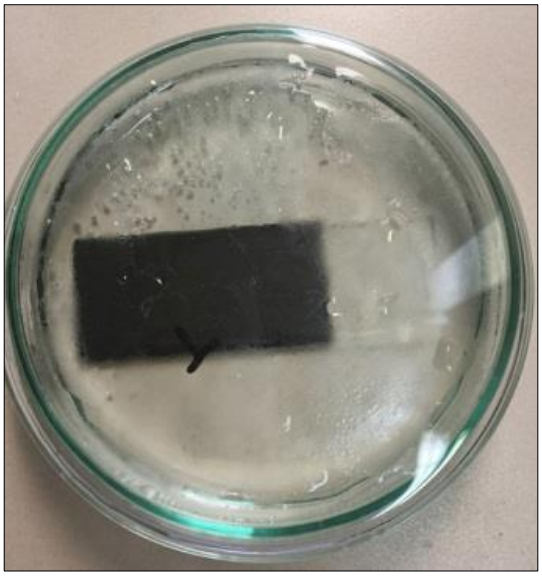
7.3. Askorbik Asit ile Grafen Oksit Filmin İndirgenmesi

Kurutularak hazırlanan GO kaplı cam filmler, cam petri kaplara yatay olarak yerleştirilerek üzerlerine 0.5, 1 ve 2 mg/mL konsantrasyonlu 60 mL askorbik asit-su çözeltisi ilave edildi ve farklı sıcaklıklarda ve sürelerde tutularak indirgeme yapıldı. Şekil 7.6'da etüve yerleştirilmiş L-AA çözeltisi içerisindeki cam film görülmektedir.



Şekil 7.6: Etüvde bulunan L-AA çözeltisi içerisindeki GO film.

Yapılan deneylerde farklı konsantrasyonlarda (0.5, 1 ve 2 mg L-AA/1 mL su) L-AA çözeltisi içerisinde bulunan GO filmler sıcaklıkla indirgenmesi için 40°, 60°, 80°, 90° ve 100 °C sıcaklıklarda sırasıyla 1 saat, 3 saat ve 5 saat süreyle etüvde bırakıldı. Böylece hem sıcaklık hem de süre korelasyonu kurulması mümkün olmuştur. L-AA içerisinde olan etüvde sıcaklıkla indirgenen GO film kaplamalar Şekil 7.7'de görüldüğü gibi koyu kahve renkli hale geldi. İndirgenme miktarı arttıkça yüzeydeki filmler daha koyu renkli oldu.



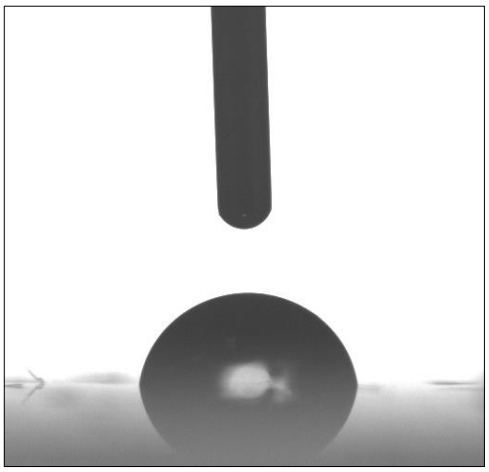
Şekil 7.7: L-AA-Su çözeltisi içerisinde bulunan etüvde sıcaklıkla indirgenmiş GO film.

L-AA-su çözeltisi içerisinde bulunan GO film sıcaklıkla indirgenme işlemi tamamlandıktan sonra cam petri kap içerisinden bir cımbız yardımıyla dikkatlice çıkarıldı. Tüm indirgenmiş GO filmler son kuruma işlemi için Şekil 7.8'de görüldüğü gibi dik olarak 1 saat 100 °C sıcaklıkta bulunan etüv içerisinde bekletildi.

Şekil 7.8: Etüvde kurutulan indirgemiş GO film.

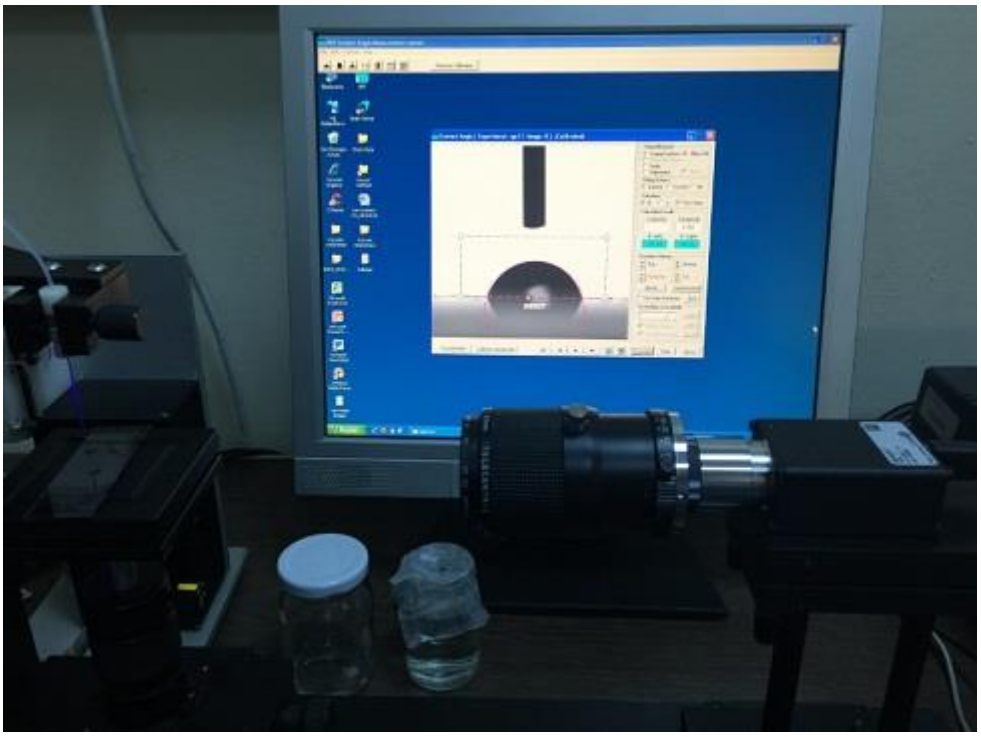
7.4. KSV CAM 200 Cihazı ile Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Filmlerde Statik Su Temas Açısının Ölçülmesi

Sonuçların daha iyi değerlendirilebilmesi için kimyasal indirgenme gerçekleştirilmeden önce cam lam üzerine yapılan ve kurutulan GO kaplamaların KSV CAM 200 cihazı statik su temas ölçümü yapılmıştır. Daha sonra da indirgenmiş ve kurutulmuş olan GO filmlerin aynı cihaz ile statik su temas açıları ölçülmüştür. Bunun için cihaza yerleştirilen cam lamların üzerine 5 µl saf su damlatılarak, damla kaplama üzerine düştüğü anda cihazda kamera ile damla profil görüntüsü alınmıştır. Cihazdan alınan görüntü Şekil 7.9'daki gibi gözükmekte olup indirgeme derecesine bağlı farklı statik su temas açıları ölçülmüştür.



Şekil 7.9: KSV CAM 200 cihazı ile indirgenmiş GO filmden ölçülen 83° su temas açısı.

Operatör hatasına karşı indirgenmiş olan GO film kaplı cam lamların 5 ayrı köşesinden ölçüm alınmıştır. Her sıcaklık, süre ve konsantrasyon değişimi ile elde edilen kaplamalarda 5'er adet ölçüm yapılmıştır. Şekil 7.10'da temas açısı ölçümü için kullanılan KSV CAM 200 cihazı görülmektedir.



Şekil 7.10: KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı.

8. BULGULAR ve YORUMLAR

8.1. Sulu Askorbik Asit Çözeltisinde Grafen Oksit Film İndirgenmesi Bulguları ve Yorumları

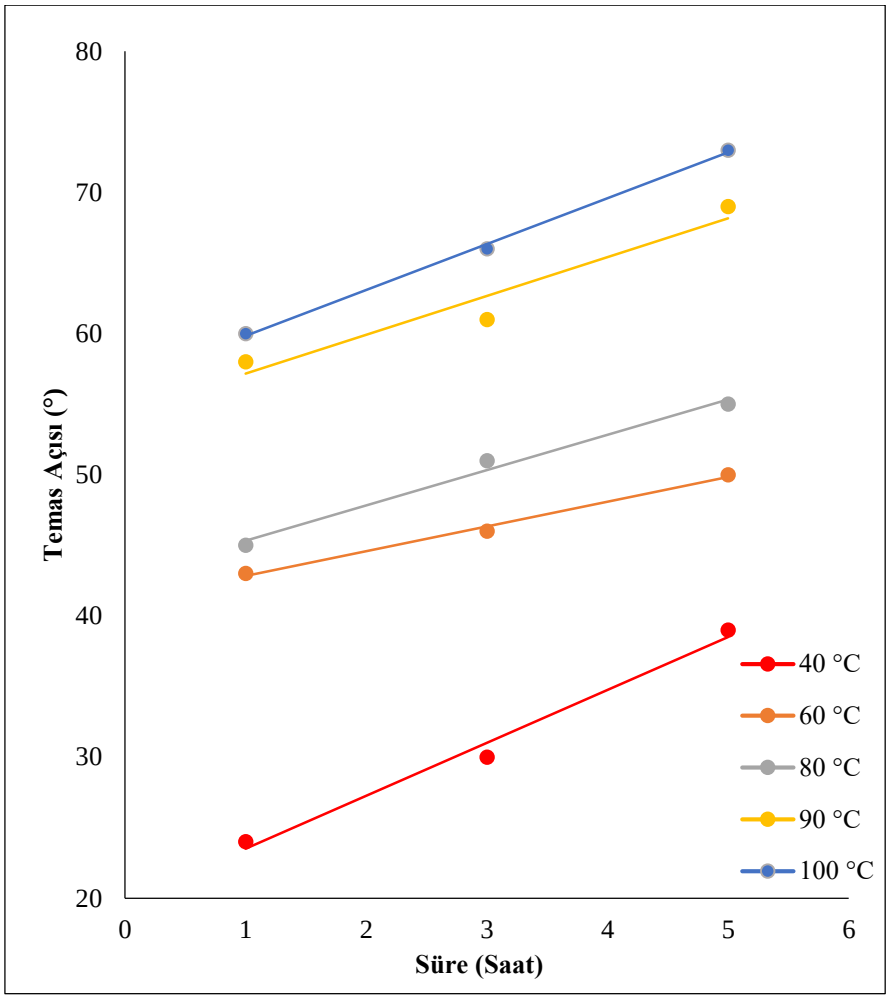
Kimyasal indirgenme gerçekleştirilmeden kromik asit çözeltisinde 1 gece bekletilerek sonra saf su ile yıkanıp kurutulup sonra GO çözeltisi ile kaplanan ve kurutulan cam lamların yüzeyi üzerinde KSV CAM 200 cihazı ile su temas ölçümü yapılmış ve ölçümlerin 10° ile 15° arasında değiştiği saptanmıştır. Literatürde rapor edilen saf grafit yüzey temas açısı 84-86° aralığında olup, indirgenmemiş GO filmlerin yüzey temas açısı ise yaklaşık 0°'dir [Dehghanzad vd., 2015], [Hsieh vd., 2013]. Cam yüzeyde ölçülen su temas açısı ise yaklaşık 45°±1'dir. Dolayısıyla GO çözeltisiyle kaplanmış cam lamlarda ölçülen yüzey temas açılarının 10° ile 15° arasında değişmesi beklenen bir sonuçtur ve literatürle oldukça uyumludur. 0.5, 1 ve 2 mg/mL konsantrasyonun hazırlanmış olan L-AA/Saf su çözeltilerinde 40°, 60°, 80°, 90° ve 100 °C sıcaklıklarda sırasıyla 1, 3 ve 5 saat süreyle indirgenmiş olan GO kaplı cam filmlerin temas açısı ölçümleri de KSV CAM 200 cihazıyla yapılmıştır. İndirgenmiş GO cam filmlerin hepsinde 5 tekrarlı temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiş ve ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

Elde edilen temas açıları verileri analizi için 2 boyutlu grafikler "Excel" programında, 3 boyutlu grafikler ise "Origin Lab" programında çizilmiştir. 2 Boyutlu grafiklerde 3 farklı L-AA konsantrasyonu (0.5, 1 ve 2 mg/mL su) için indirgenme süresi-temas açısı grafiği ve sıcaklık-temas açısı grafikleri ayrı ayrı ve tüm verilerin bir arada olduğu indirgenme süresi-temas açısı grafiği ve sıcaklık-temas açısı grafikleri çizilmiştir. 3 boyutlu grafiklerde ise sıcaklık-temas açısı-konsantrasyon; süre-temas açısı-sıcaklık ve süre-temas açısı-konsantrasyon değişimleri için blok ve noktasal olarak 2 farklı çizim yapılmak suretiyle 6 tane grafik hazırlanmıştır.

Tablo 8.1: 0.5 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ve süre ile değişimi deneysel verileri.

Süre (Saat)	40 °C	60 °C	80 °C	90 °C	100 °C
1	24	43	45	58	60
3	30	46	51	61	66
5	39	50	55	69	73

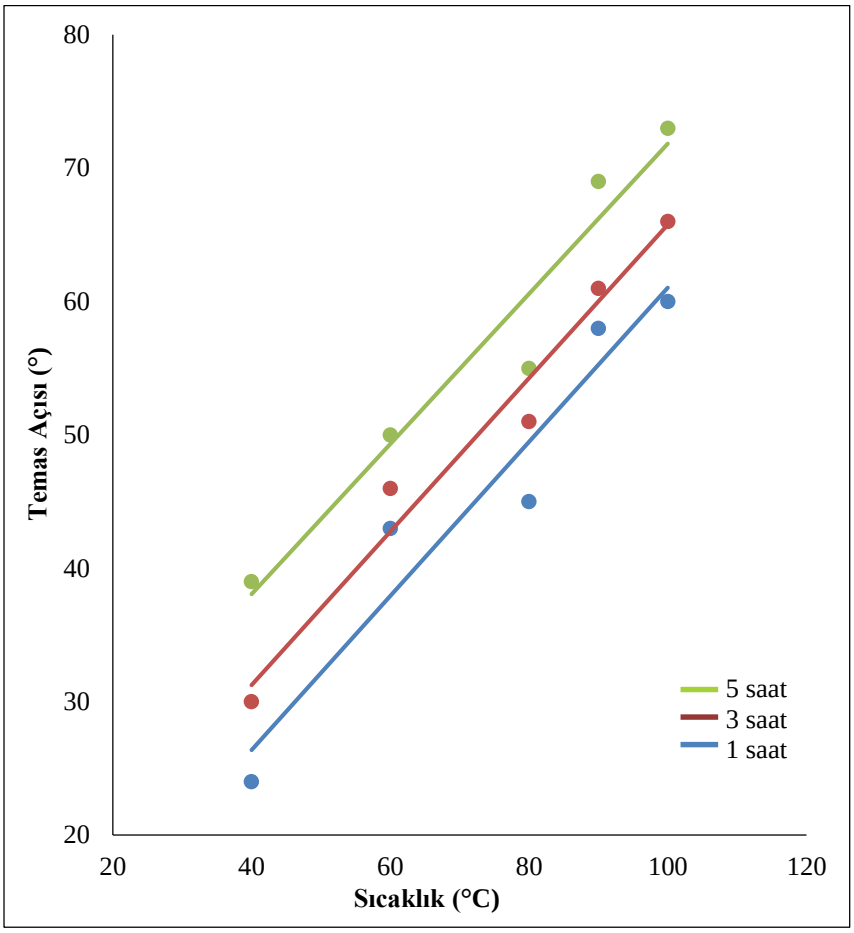
Tablo 8.1'de bulunan 0.5 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ve süre ile değişimi deneysel verileri kullanılarak hazıralanan temas açısı- süre grafiği şekil 8.1'de verilmiştir.



Şekil 8.1: 0.5 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açısının zaman ile değişimi grafiği.

Şekil 8.1'de 0.5 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde 1 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 24°'den 5 saat 40 °C'de indirgeme sonucunda 39°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 60 °C'de indirgenen GO film temas açısı 43°'den 5 saat 60 °C'de indirgeme sonucunda 50°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 80 °C'de indirgenen GO film temas açısı 45°'den 5 saat 80 °C'de indirgeme sonucunda 55°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 90 °C'de indirgenen GO film temas açısı 58°'den 5 saat 90 °C'de indirgeme sonucunda 69°'ye kadar

yükselmiştir. 1 saat 100 °C'de indirgenen GO film temas açısı 60°'den 5 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 73°'ye kadar yükselmiştir. GO film indirgenmesi sırasında sıcaklık sabitken süre değişimi ile yüzeyde ölçülen temas açılarındaki artışlar görülmektedir. 0.5 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen en yüksek yüzey temas açısı sonucu 5 saat 100 °C'de indirgenen filmde ölçülen 73°'dir.



Şekil 8.2: 0.5 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ile değişimi grafiği.

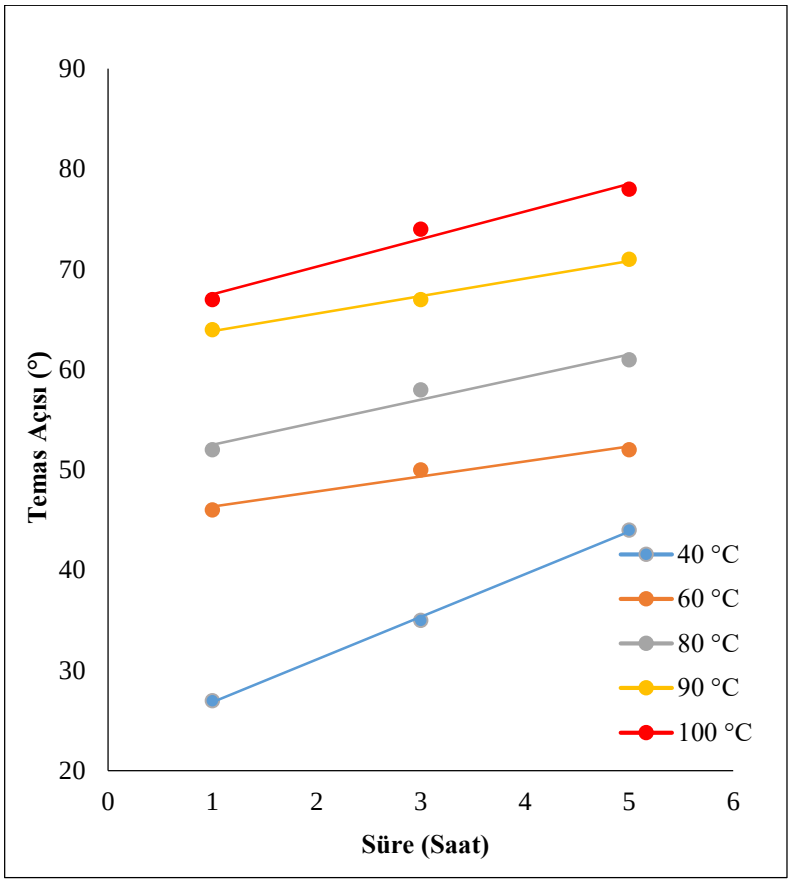
Şekil 8.2'de 0.5 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde 1 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 24°'den 1 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 60°'ye kadar yükselmiştir. 3 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 30°'den 3 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 66°'ye kadar yükselmiştir. 5 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 39°'den 5 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 73°'ye kadar yükselmiştir. GO film

indirgenmesi sırasında süre sabitken sıcaklık değişimi ile yüzeyde ölçülen temas açılarında artış gözlenmektedir.

Tablo 8.2: 1 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ve süre ile değişimi deneysel verileri.

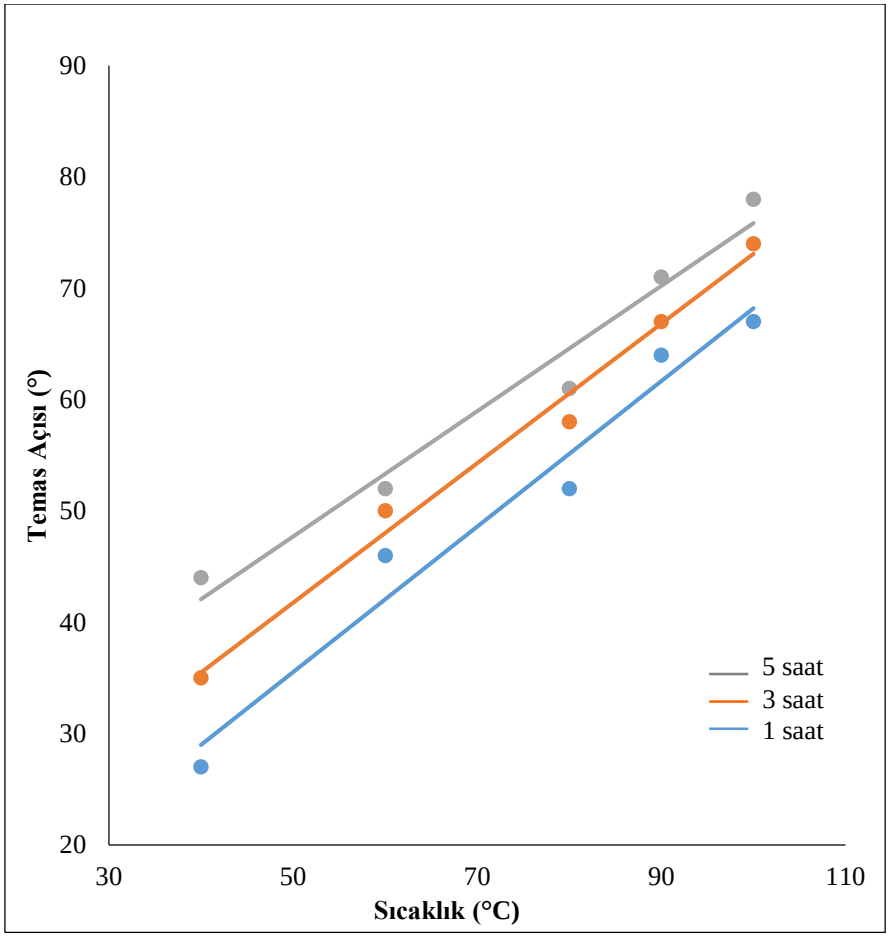
Süre (Saat)	40 °C	60 °C	80 °C	90 °C	100 °C
1	27	46	52	64	67
3	35	50	58	67	74
5	44	52	61	71	78

Tablo 8.2'de 1 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ve süre ile değişimi deneysel verilerinden yaralanılarak hazırlanan temas açısının süre ile değişimi grafiği Şekil 8.3'de verilmiştir.



Şekil 8.3: 1 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açısının süre ile değişimi grafiği.

Şekil 8.3'de 1 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde 1 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 27°'den 5 saat 40 °C'de indirgeme sonucunda 44°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 60 °C'de indirgenen GO film temas açısı 46°'den 5 saat 60 °C'de indirgeme sonucunda 52°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 80 °C'de indirgenen GO film temas açısı 52°'den 5 saat 80 °C'de indirgeme sonucunda 61°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 90 °C'de indirgenen GO film temas açısı 64°'den 5 saat 90 °C'de indirgeme sonucunda 71°'ye kadar yükselmiştir.1 saat 100 °C'de indirgenen GO film temas açısı 67°'den 5 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 78°'ye kadar yükselmiştir. 1 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen en yüksek yüzey temas açısı sonucu 5 saat 100 °C'de indirgenen filmde ölçülen 78°'dir. İndirgenme deneylerinde sıcaklık sabitken süre arttırıldıkça ölçülen yüzey temas açılarında artış gözlenmektedir.



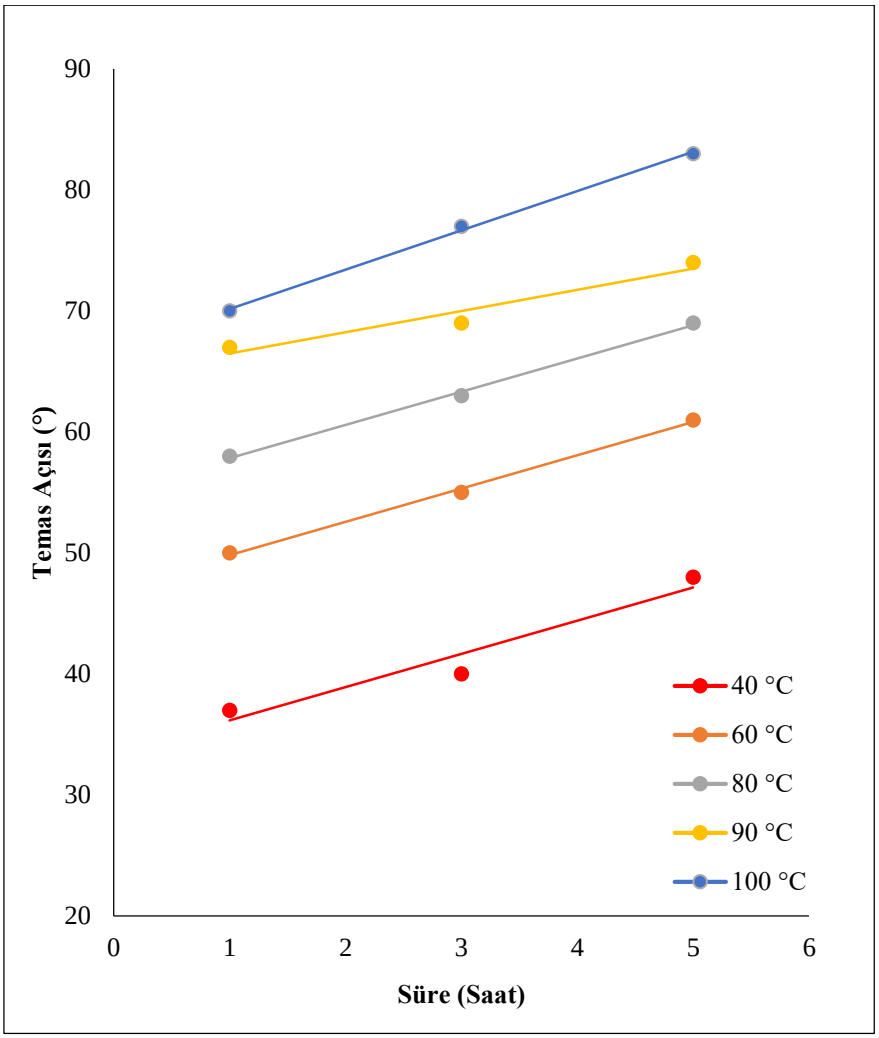
Şekil 8.4: 1 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ile değişimi grafiği.

Şekil 8.4'de 1 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde 1 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 27°'den 1 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 67°'ye kadar yükselmiştir. 3 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 35°'den 3 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 74°'ye kadar yükselmiştir. 5 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 44 °'den 5 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 78°'ye kadar yükselmiştir. Sıcaklık arttırılıp süre sabit tutulup indirgenme gerçekleştirildiğinde yüzeyde ölçülen temas açılarında artış meydana geldiği görülmektedir.

Tablo 8.3: 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ve süre ile değişimi deneysel verileri.

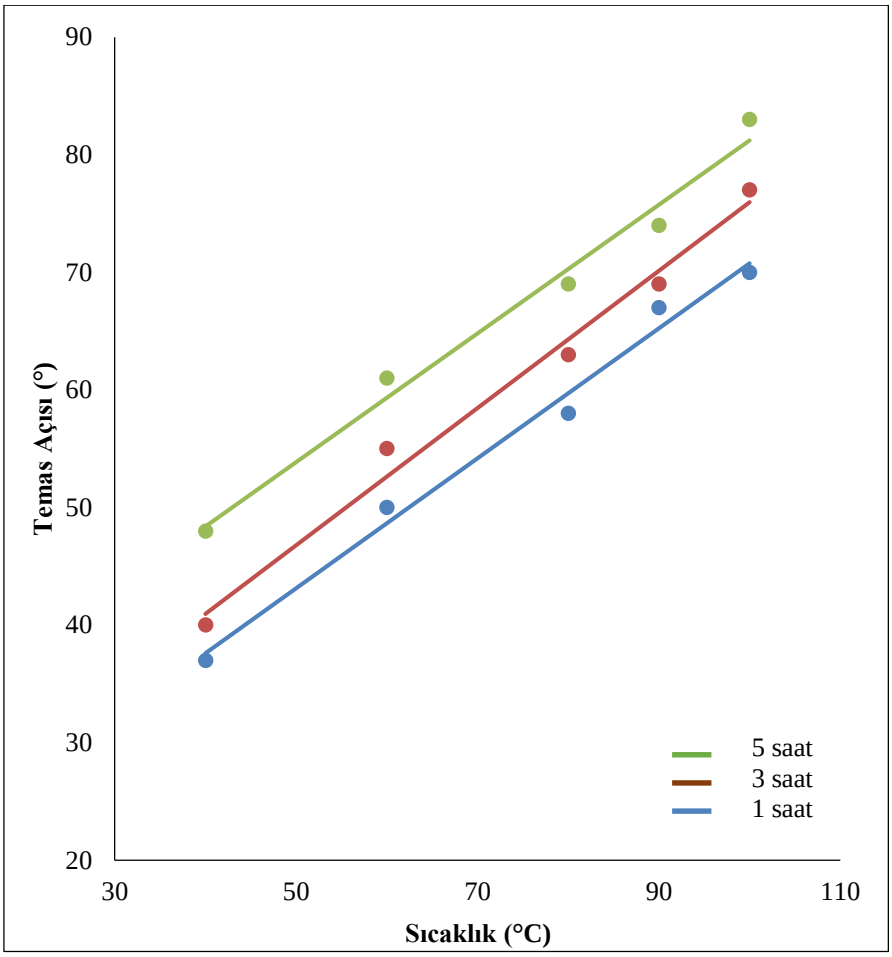
Süre (Saat)	40 °C	60 °C	80 °C	90 °C	100 °C
1	37	50	58	67	70
3	40	55	63	69	77
5	48	61	69	74	83

Tablo 8.3'de 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ve süre ile değişimi deneysel verilerinden yaralanılarak hazırlanan temas açısının süre ile değişimi grafiği Şekil 8.5'de verilmiştir. Şekil 8.5'de 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde 1 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 37°'den 5 saat 40 °C'de indirgeme sonucunda 48°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 60 °C'de indirgenen GO film temas açısı 50°'den 5 saat 60 ° C'de indirgeme sonucunda 61°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 80 °C'de indirgenen GO film temas açısı 58°'den 5 saat 80 °C'de indirgeme sonucunda 69°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 90 °C'de indirgenen GO film temas açısı 67°'den 5 saat 90 °C'de indirgeme sonucunda 74°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 100 °C'de indirgenen GO film temas açısı 70°'den 5 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 83°'ye kadar yükselmiştir. 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen en yüksek yüzey temas açısı sonucu 5 saat 100 °C'de indirgenen filmde ölçülen 83°'dir.



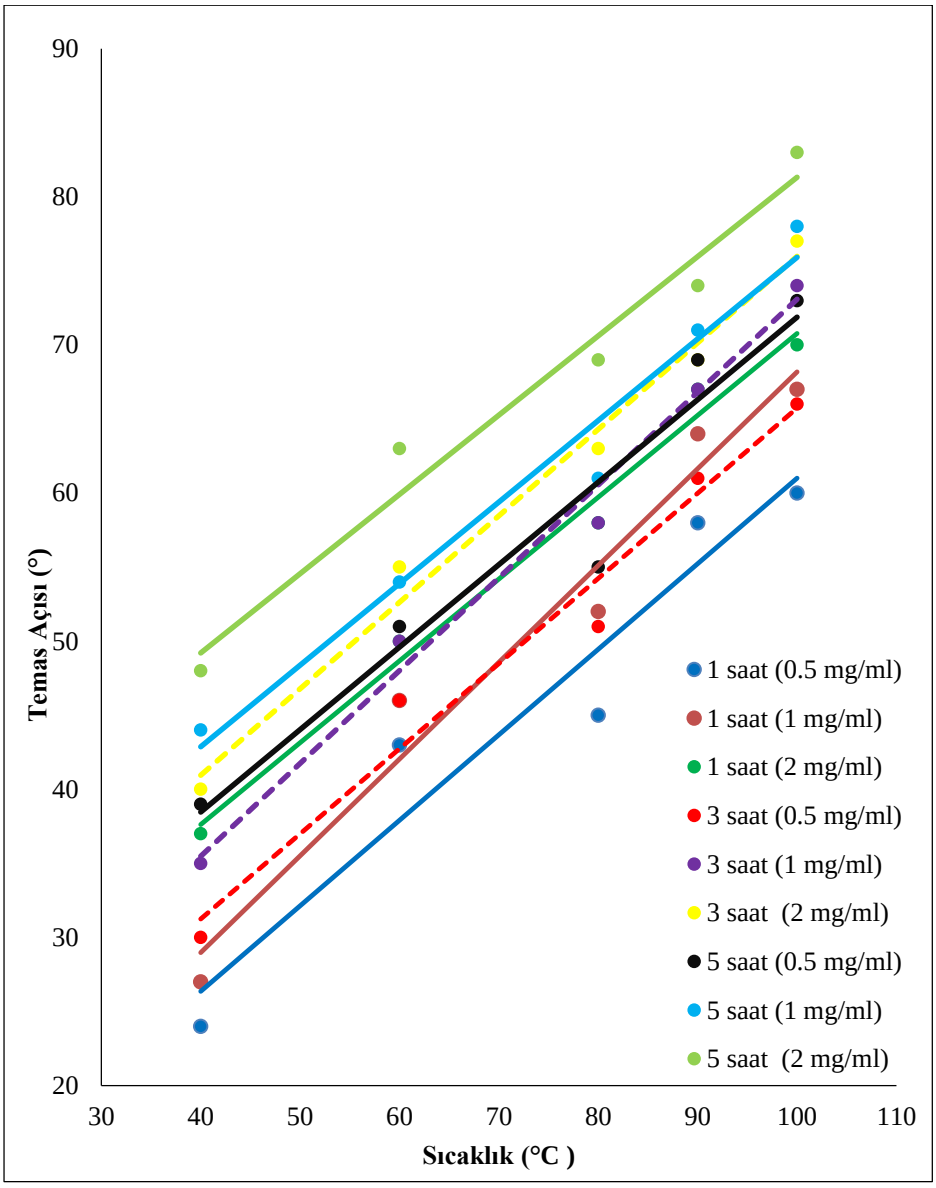
Şekil 8.5: 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açısının zaman ile değişimi grafiği.

Şekil 8.6'da 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde 1 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 37°'den 1 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 70°'ye kadar yükselmiştir. 3 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 40°'den 3 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 77°'ye kadar yükselmiştir. 5 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açısı 48°'den 5 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 83°'ye kadar yükselmiştir. Sıcaklık arttırılıp süre sabit tutulup indirgenme gerçekleştirildiğinde yüzeyde kontrol edilebilir artışta olan su temas açıları ölçülmektedir.



Şekil 8.6: 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açısının sıcaklık ile değişimi grafiği.

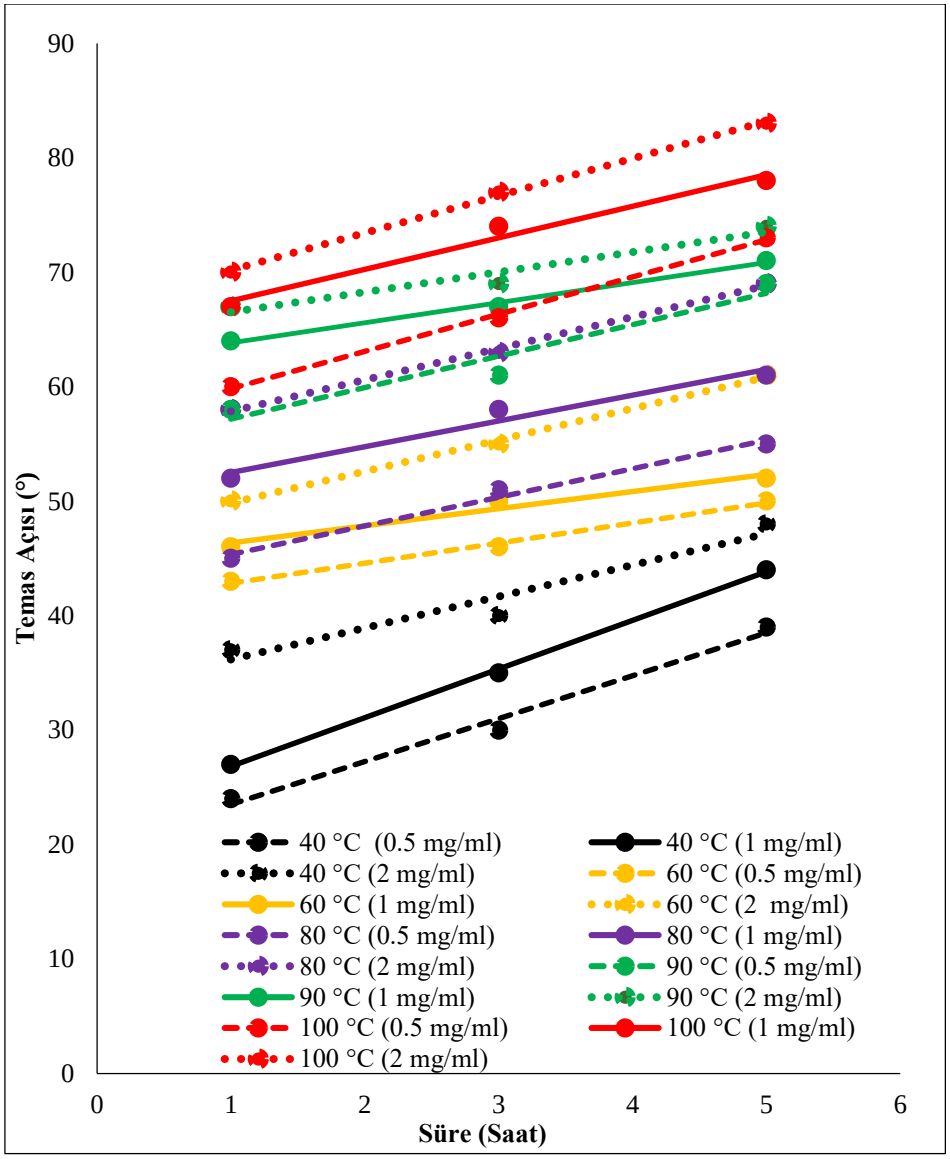
Şekil 8.7'de 0.5, 1, 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açılarının sıcaklık değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 0.5, 1, 2 mg/mL konsantrasyonlarda 40° sıcaklıkta 1 saatte ölçülen temas açıları sırasıyla 24°, 27°, 37° iken 100 °C sıcaklıkta 1 saatte ölçülen temas açıları sırasıyla 60°, 67° ve 70°'dir. 0.5, 1, 2 mg / mL konsantrasyonlarda 40 °C sıcaklıkta 3 saatte ölçülen temas açıları sırasıyla 30°, 35°, 40° iken 100 °C sıcaklıkta 3 saatte ölçülen temas açıları sırasıyla 66°, 74° ve 77°'dir. 0.5, 1, 2 mg/mL konsantrasyonlarda 40 °C sıcaklıkta 5 saatte ölçülen temas açıları sırasıyla 39°, 44°, 48° iken 100° sıcaklıkta 5 saatte ölçülen temas açıları sırasıyla 73°, 78° ve 83°'dir. L-AA konsantrasyonu artırıldıkça aynı süre ve sıcaklıkta ölçülen temas açılarının artışı görülmektedir.



Şekil 8.7: 0.5, 1, 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen grafen oksit filmlerde ölçülen temas açılarının sıcaklık ile değişimi grafiği.

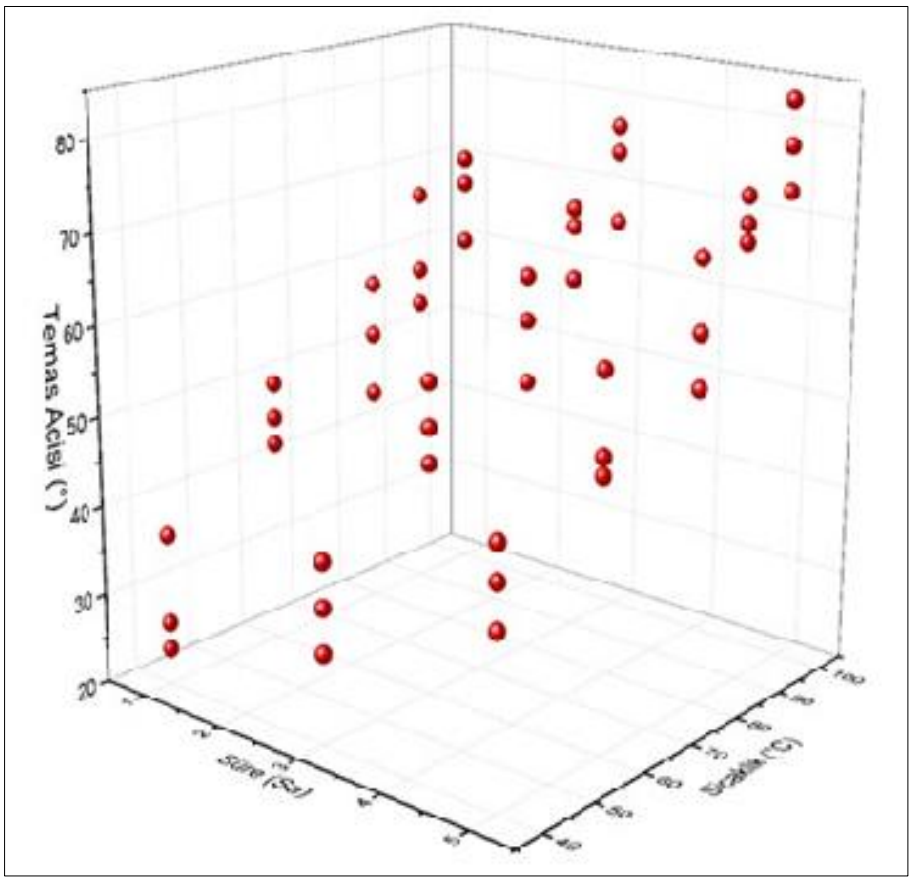
Şekil 8.8'de 0.5, 1, 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açılarının süre ile değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Konsantrasyon, süre ve sıcaklık arttırıldıkça temas açısındaki artış bu grafiklerde karşılaştırmalı olarak görülmektedir. 0.5, 1, 2 mg/mL konsantrasyonlarda 1 saat 40 °C'de indirgenen GO film temas açıları sırasıyla 24°, 27° ve 37° iken 5 saat 40 °C'de indirgeme sonucunda sırasıyla 39°, 44°, 48°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 60 °C'de indirgenen GO film temas açıları 43°, 46°, 50° iken 5 saat 60 °C'de indirgeme sonucunda sırasıyla 50°, 52°, 61°'ye kadar yükselmiştir. 1

saat 80 °C'de indirgenen GO film temas açıları sırasıyla 45°, 52°, 58° iken 5 saat 80 °C'de indirgeme sonucunda sırasıyla 55°, 61°, 69°'ye kadar yükselmiştir. 1 saat 90 °C'de indirgenen GO film temas açıları sırasıyla 58°, 64°, 67° iken 5 saat 90 °C'de indirgeme sonucunda 69°, 71°, 74°'ye kadar yükselmiştir.1 saat 100 °C'de indirgenen GO film temas açıları sırasıyla 60°, 67°, 70° iken 5 saat 100 °C'de indirgeme sonucunda 73°, 78° ve 83°'ye kadar yükselmiştir. Süre ve sıcaklığın indirgenmiş yüzeydeki temas açısının artışına katkısı olduğu kadar konsantrasyonunda indirgenmeyi arttırdığı yüzeyde ölçülen temas açılarından görülmüştür.

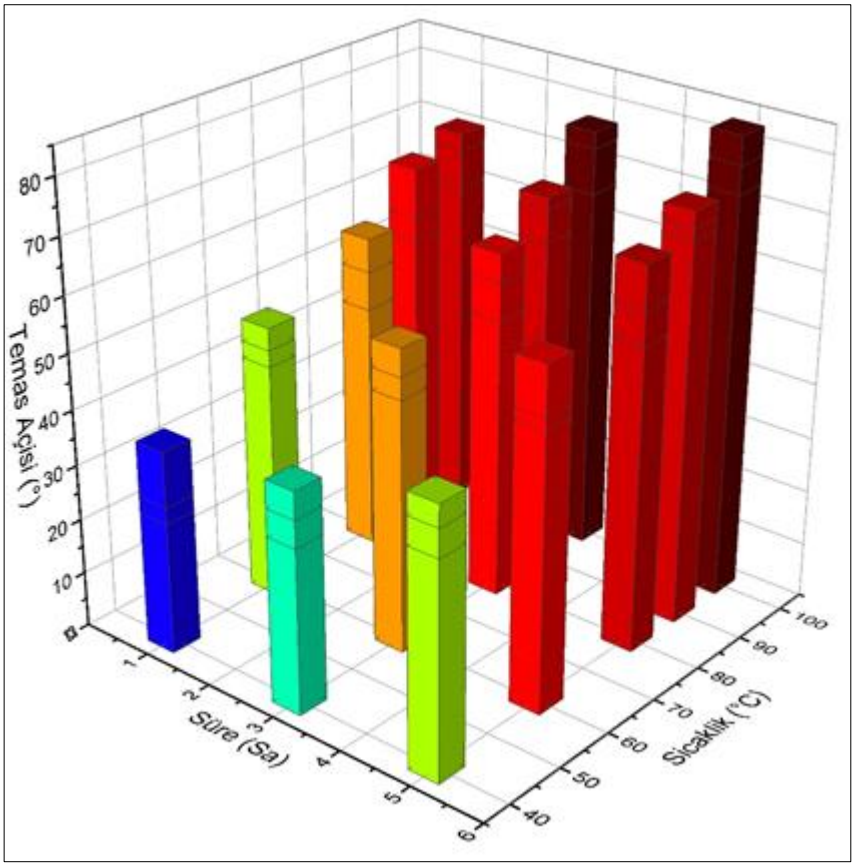


Şekil 8.8: 0.5, 1, 2 mg/mL konsantrasyonlu askorbik asit-saf su çözeltisinde indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açılarının zaman ile değişimi grafiği.

Şekil 8.9 ve Şekil 8.10'da konsantrasyon sabitken süre ve sıcaklık arttırıldıkça temas açısındaki artış 3 boyutlu olarak noktasal ve blok grafikler şeklinde verilmiştir. En düşük su temas açısı sonucu olan 24°'nin noktasal ve blok grafiklerde sürenin en az olduğu (1 saat) ve sıcaklığın en düşük olduğu (40 °C) koşullarda yapılan indirgeme sonucunda alındığı görülmektedir. En yüksek temas açısı sonucu olan 83°'nin noktasal ve blok grafiklerde sürenin en uzun olduğu (5 saat) ve sıcaklığın en yüksek olduğu (100 °C) koşullarda yapılan indirgeme sonucunda alındığı görülmektedir.



Şekil 8.9: Sabit konsantrasyonda süre-temas açısı-sıcaklık değişiminin 3 boyutlu noktasal gösterimli grafiği.

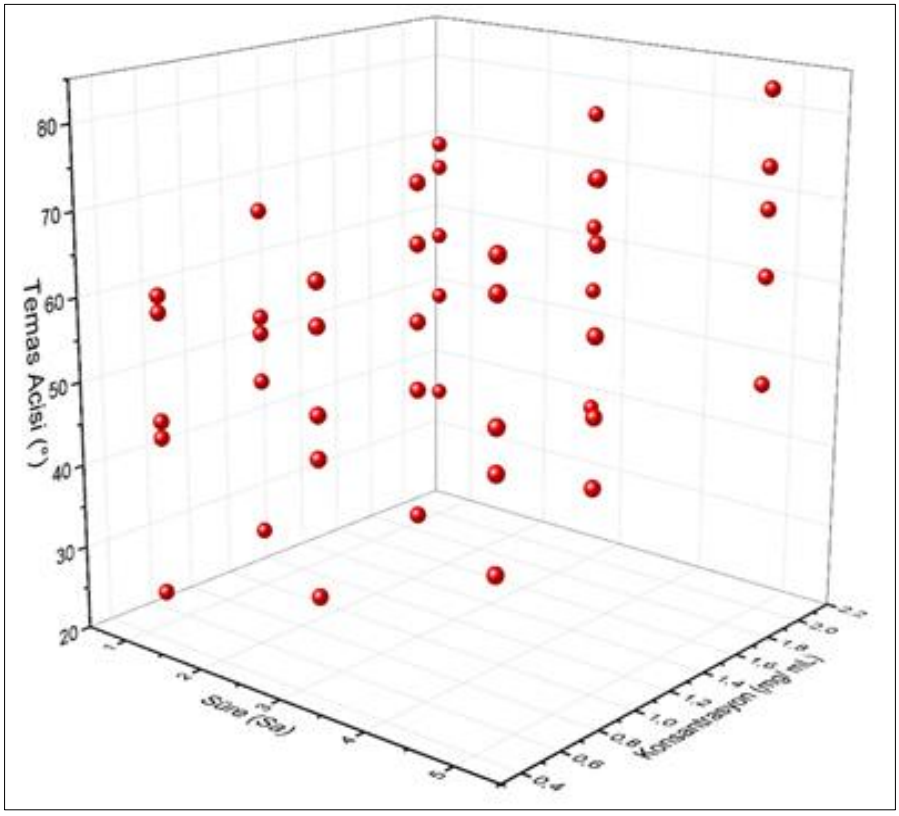


Şekil 8.10: Sabit konsantrasyonda süre-temas açısı-sıcaklık değişiminin 3 boyutlu blok gösterimli grafiği.

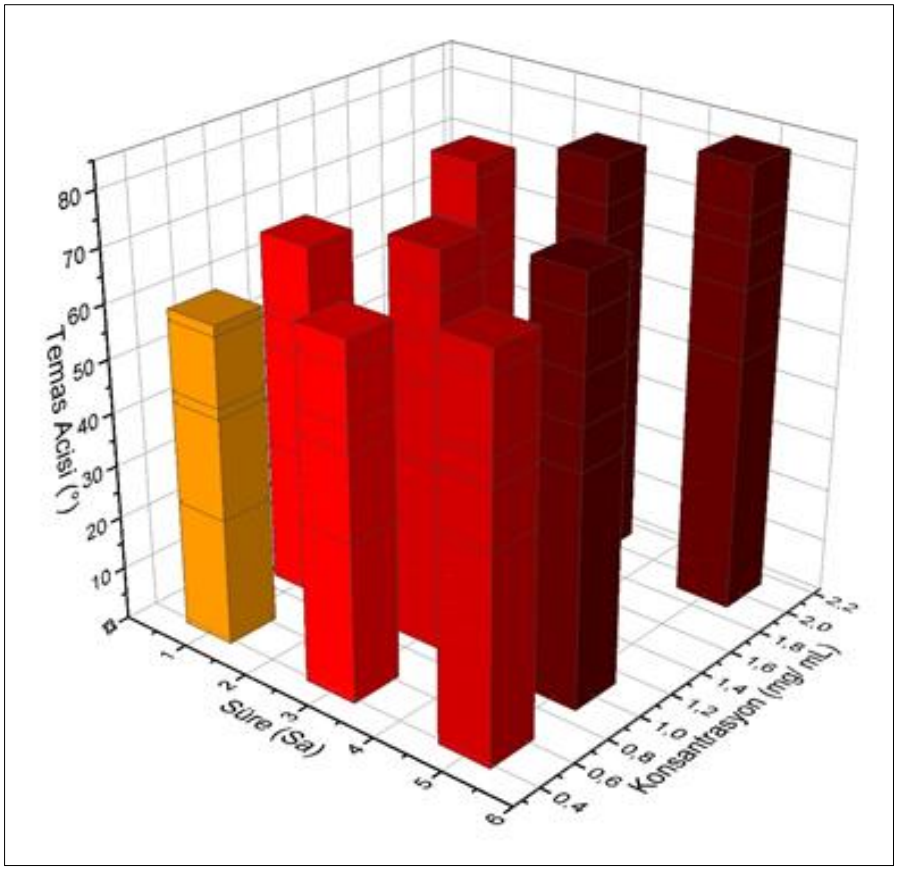
Şekil 8.9 ve Şekil 8.10'da süre ve sıcaklık arttırıldıkça temas açısındaki artışta bu iki parametreden hangisinin daha etkili olduğunu inceleyecek olursak sıcaklık artışının yüzey temas açısını, süre artışından daha fazla arttırdığını görmekteyiz. 0.5 mg/mL L-AA, 1 saat ve 40 °C sıcaklık koşullarında indirgeme sonucu ölçülen 24° olan su temas açısı; 0.5 mg/mL L-AA, 5 saat ve 40 °C sıcaklık koşullarında yapılan indirgeme sonucu 39°'ye çıkmaktadır. Aynı sürede yalnızca sıcaklık artışını incelediğimizde 0.5 mg/mL L-AA, 1 saat ve 100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme sonucu ölçülen su temas açısı 60°'ye kadar yükselmiştir. 1 mg/mL L-AA, 1 saat ve 40 °C sıcaklık koşullarında indirgeme sonucu ölçülen 27° olan su temas açısı; 1 mg/mL L-AA, 5 saat ve 40 °C sıcaklık koşullarında yapılan indirgeme sonucu 44°'ye çıkmaktadır. Aynı sürede yalnızca sıcaklık artışını incelediğimizde 1 mg/mL L-AA, 1 saat ve 100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme sonucu ölçülen su temas açısı 67°'ye kadar yükselmiştir. 2 mg/mL L-AA, 1 saat ve 40 °C sıcaklık koşullarında indirgeme sonucu ölçülen 37° olan su temas açısı; 2 mg/mL L-AA, 5 saat ve 40 °C sıcaklık koşullarında yapılan indirgeme sonucu 48°'ye çıkmaktadır. Aynı sürede yalnızca sıcaklık artışını

incelediğimizde 2 mg/mL L-AA, 1 saat ve 100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme sonucu ölçülen su temas açısı 70°'ye kadar yükselmiştir. 3 farklı konsantrasyonda da sıcaklık artışı süre artışından daha fazla yüzey temas açılarını arttırmıştır.

Şekil 8.11 ve Şekil 8.12'de sıcaklık sabit iken süre ve konsantrasyon arttırıldıkça temas açısındaki artış 3 boyutlu olarak noktasal ve blok grafikler şeklinde verilmiştir. En düşük temas açısı sonucu olan 24°'nin noktasal ve blok grafiklerde sürenin en düşük olduğu (1 saat) ve konsantrasyonun en düşük olduğu (0.5 mg/mL L-AA) ile yapılan indirgeme sonucunda elde edildiği görülmektedir. En yüksek temas açısı sonucu olan 83°'nin noktasal ve blok grafiklerde sürenin en uzun olduğu (5 saat) ve konsantrasyonun en yüksek olduğu (2 mg/mL L-AA) ile yapılan indirgeme sonucunda alındığı görülmektedir.



Şekil 8.11: Sabit sıcaklıkta süre-temas açısı-konsantrasyon değişiminin 3 boyutlu noktasal gösterimli grafiği.

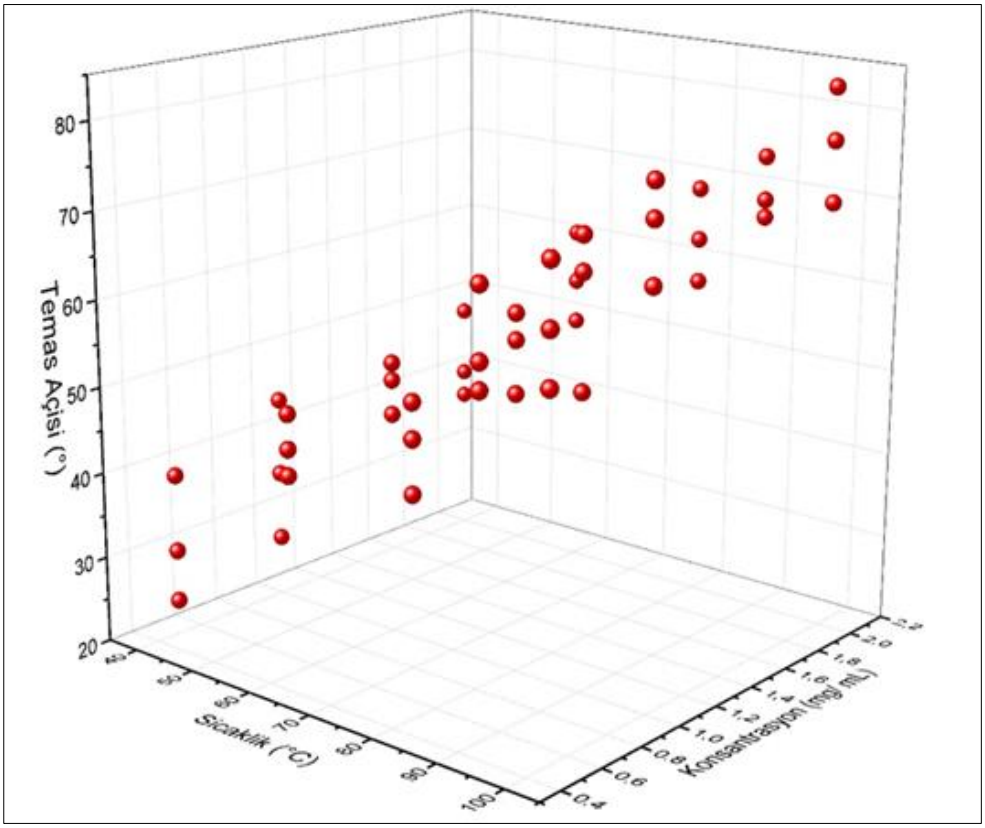


Şekil 8.12: Sabit sıcaklıkta süre-temas açısı-konsantrasyon değişiminin 3 boyutlu blok gösterimli grafiği.

Şekil 8.11 ve Şekil 8.12'de süre ve konsantrasyon arttırıldıkça temas açısındaki artışta bu iki parametreden hangisinin daha etkili olduğunu inceleyecek olursak sürenin konsantrasyondan daha etkili olduğunu görmekteyiz. 1 saat ve 40 °C sıcaklık koşullarında sırasıyla 0.5, 1 ve 2 mg/mL L-AA konsantrasyonlarında ölçülen yüzey temas açıları 24°, 27° ve 37° iken 5 saat 40 °C koşullarında sırasıyla 0.5, 1 ve 2 mg/mL L-AA konsantrasyonlarında ölçülen yüzey temas açıları 39°, 44°, 48°'dir. Bu sonuçlardan da görüleceği üzere süre arttırıldıkça yüzey temas açısındaki artış konsantrasyon arttıldıkça yüzey temas açısında meydana gelen artıştan daha fazladır.

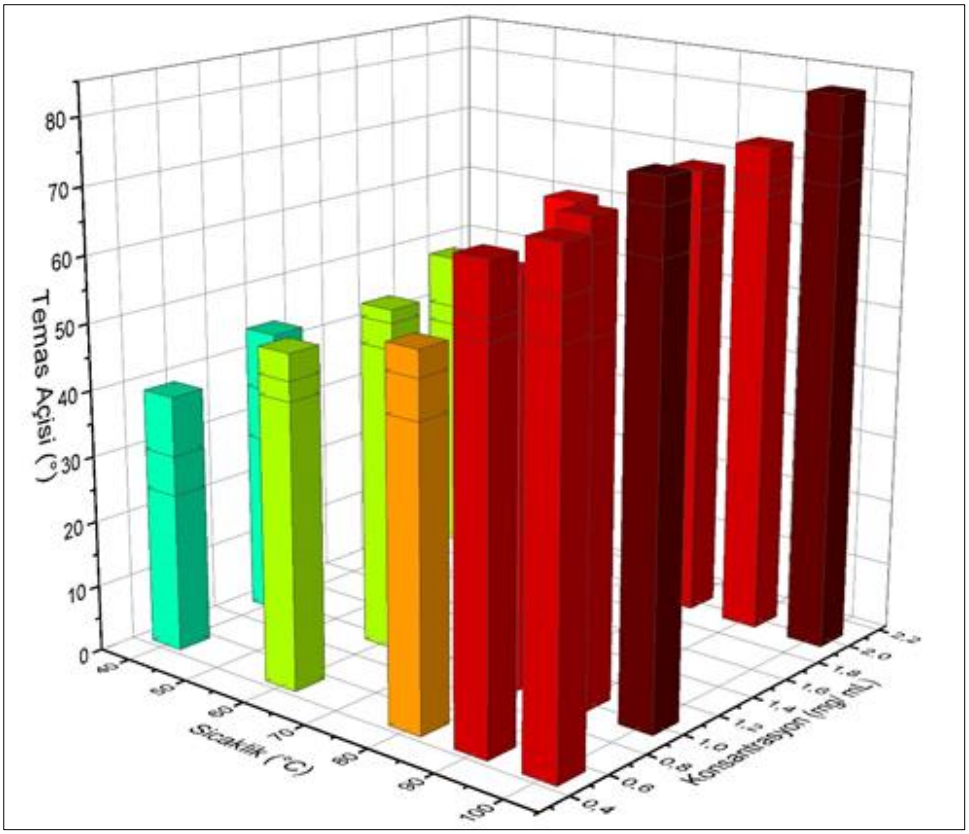
Şekil 8.13 ve Şekil 8.14'de süre sabitken sıcaklık ve konsantrasyon arttırıldıkça temas açısındaki artış 3 boyutlu olarak noktasal ve blok grafikler şeklinde verilmiştir. En düşük temas açısı sonucu olan 24°'nin noktasal ve blok grafiklerde sıcaklığın en az olduğu (40 °C) ve konsantrasyonun en düşük olduğu (0.5 mg/mL L-AA) ile yapılan indirgeme sonucunda alındığı görülmektedir. En yüksek temas açısı sonucu olan 83°'nin noktasal ve blok grafiklerde, indirgeme sıcaklığının en yüksek olduğu (100

°C) ve konsantrasyonun en yüksek olduğu (2 mg/mL L-AA) ile yapılan indirgeme sonucunda alındığı görülmektedir.



Şekil 8.13: Sabit sürede sıcaklık- temas açısı- konsantrasyon değişimi 3 boyutlu noktasal gösterimli grafiği.

Şekil 8.13 ve Şekil 8.14'de süre sabitken sıcaklık ve konsantrasyon arttırıldıkça temas açısındaki artışta bu iki parametreden hangisinin daha etkili olduğunu inceleyecek olursak sıcaklığın konsantrasyondan daha etkili olduğunu görmekteyiz. 1 saat ve 40 °C sıcaklık koşullarında sırasıyla 0.5, 1 ve 2 mg/mL L-AA konsantrasyonlarında ölçülen su temas açıları 24°, 27° ve 37° iken 1 saat 100 °C koşullarında sırasıyla 0.5, 1 ve 2 mg/mL L-AA konsantrasyonlarında ölçülen yüzey temas açıları 60°, 67°, 70°'dir. Bu sonuçlardan da görüleceği üzere sıcaklık arttırıldıkça yüzey temas açısındaki artış konsantrasyon arttıldıkça yüzey temas açısında meydana gelen artıştan daha fazladır.



Şekil 8.14: Sabit sürede sıcaklık-temas açısı-konsantrasyon değişiminin 3 boyutlu blok gösterimli grafiği.

Süre, konsantrasyon ve sıcaklık arttırıldıkça yüzey temas açısındaki artışta bu üç parametreden hangisinin daha etkili olduğunu inceleyecek olursak en çok etkileyen parametre sıcaklık artışıyken, en az etkileyen parametre ise konsantrasyon artışıdır. 1 saat ve 40 °C sıcaklık koşullarında sırasıyla 0.5, 1 ve 2 mg/mL L-AA konsantrasyonlarında ölçülen yüzey temas açıları 24°, 27° ve 37° iken 1 saat 100 °C koşullarında sırasıyla 0.5, 1 ve 2 mg/mL L-AA konsantrasyonlarında ölçülen yüzey temas açıları 60°, 67°, 70°'dir. 5 saat ve 40 °C koşullarında sırasıyla 0.5, 1 ve 2 mg/mL L-AA konsantrasyonlarında ölçülen yüzey temas açıları 39°, 44°, 48°'dir. Bu sonuçlara göre yüzey temas açısındaki artışı en çok sıcaklık sonra süre artışı olmak üzere en az konsantrasyon artışı etkilemektedir.

İndirgeme sıcaklığının en yüksek olduğu (100 °C), konsantrasyonun en yüksek olduğu (2 mg/mL L-AA) ve sürenin en yüksek olduğu (5 saat) koşullarında yapılan indirgeme sonucunda alınan en yüksek temas açısı sonucu olan 83°'yi literatür ile karşılaştırabiliriz. Tablo 6.1'de ki farklı kimyasallarla indirgenen veya termal yolla yüksek sıcaklıkta indirgenen GO filmlerde ölçülen temas açılarına baktığımızda bu tez

çalışmasında kimyasal yolla indirgeme yapıldığı için L-AA'ya karşı hidrazin hidrat veya hidroiyodik asit ile yapılan çalışmaları ele alabiliriz. Bu çalışmalardan Wang 2009 yılında hidrazin hidrat ile indirgeme yaparak 127°, Dehghanzad da 2015 yılında hidrazin hidrat ile indirgeme yaparak 61° temas açısı, Moon 2010 yılında hidroiyodik asit ile indirgeme yaparak 78±1° ölçüm yapmıştır. Bu sonuçlara göre bu tez çalışmasında ölçülen en yüksek 83° temas açısı hem literatüre uygun bir temas açısıdır hemde toksik olmayan L-AA ile indirgeme yapıldığı için diğer çalışmalara göre daha çevrecidir ve büyük ölçekli üretime uygundur.

Tablo 8.4'de belirli temas açılarının (24, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 83°) ölçülmesi için uygun olan indirgenme koşulları yani L-AA konsantrasyonu, süre ve sıcaklık bilgileri verilip böylece kontrol edilebilir yüzey temas açılarının elde edilmesi hedeflenmiştir.

Tablo 8.4: Belirli temas açılarının (24, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 83°) elde edildiği uygun konsantrasyon, sıcaklık ve süre tablosu.

Yüzey Temas Açısı (°)	Konsantrasyon (mg/mL L-AA-Su)	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)
24±2	0.5	40	1
	1	40	1
30±2	0.5	40	3
	1	40	1
35±1	1	40	3
	2	40	1
40±2	0.5	40	5
	0.5	60	1
	2	40	3
45±1	0.5	80	1
	1	40	5
	1	60	1
50±1	0.5	60	5
	1	60	3
	2	60	1
55±1	0.5	80	5
	1	90	1
	2	60	3
60±1	0.5	100	3
	1	80	5
	2	60	5
65±2	0.5	100	3
	1	90	3
	1	100	1
	2	90	1
70±1	1	90	5
	2	80	5
75±2	0.5	100	5
	1	100	3
	2	100	3
83	2	100	5

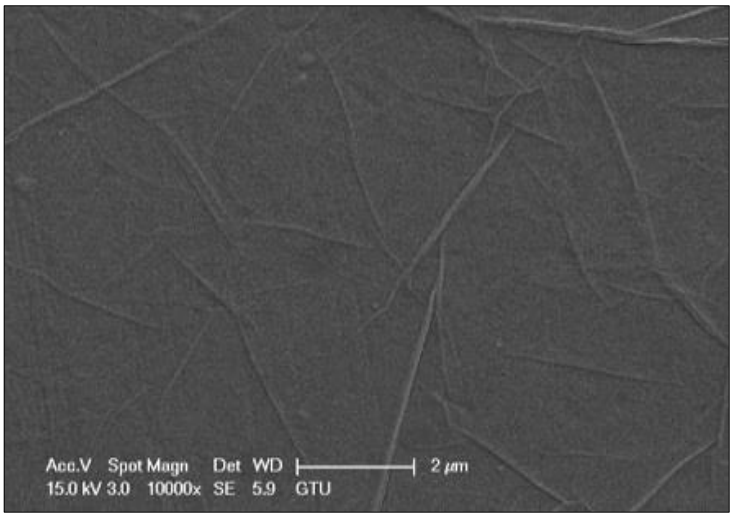
8.2. Askorbik Asit Çözeltisinde Grafen Oksit Film İndirgenmesi Üzerine SEM-EDX Bulguları ve Yorumları

Yapılan yüzey temas açısı ölçümlerini desteklemesi için farklı koşullarda indirgenmiş grafen oksit film kaplı 3 tane numunenin SEM'de yüzeyleri 10.000x büyültmelerde görüntülenmiş ve EDX ile ölçülen Karbon (C)/Oksijen (O) oranları tablosu aşağıda verilmiştir.

Tablo 8.5: Temas Açısı=30° olan (indirgeme koşulları 0.5 mg LAA - 3 saat - 40 °C sıcaklık) numunenin EDX ile ölçülen C ve O oranları.

Element	Ağırlık (%)
C	54.45
O	45.55

Tablo 8.5'de verilen EDX sonuçlarında indirgenmiş GO filmlerde temas açısı 30° olan (indirgeme koşulları 0.5 mg LAA/ Su - 3 sa - 40 °C sıcaklık) numunenin C/O oranı 1.19'dir. Şekil 8.15'de temas açısı 30° olan numunenin SEM görüntüsü verilmiştir.

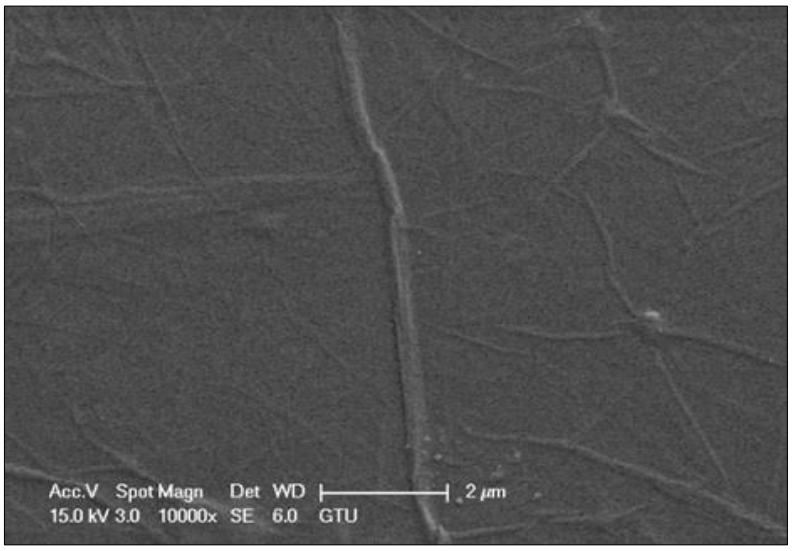


Şekil 8.15: Temas Açısı=30° olan (indirgeme koşulları 0.5 mg LAA/su - 3 saat- 40 °C sıcaklık) numunenin SEM görüntüsü.

Tablo 8.6: Temas Açısı=46° olan (indirgeme koşulları 1 mg LAA - 1 saat - 60 °C sıcaklık) numunenin EDX ile ölçülen C ve O oranları.

Element	Ağırlık (%)
C	57.46
O	42.54

Tablo 8.6'da verilen temas açısı 46° olan (1 mg LAA/Su - 1 sa - 60 °C sıcaklık) numunenin EDX ile ölçülen C/O oranı 1.35'dir. Şekil 8.16'da temas açısı 46° olan numunenin SEM görüntüsü verilmiştir.

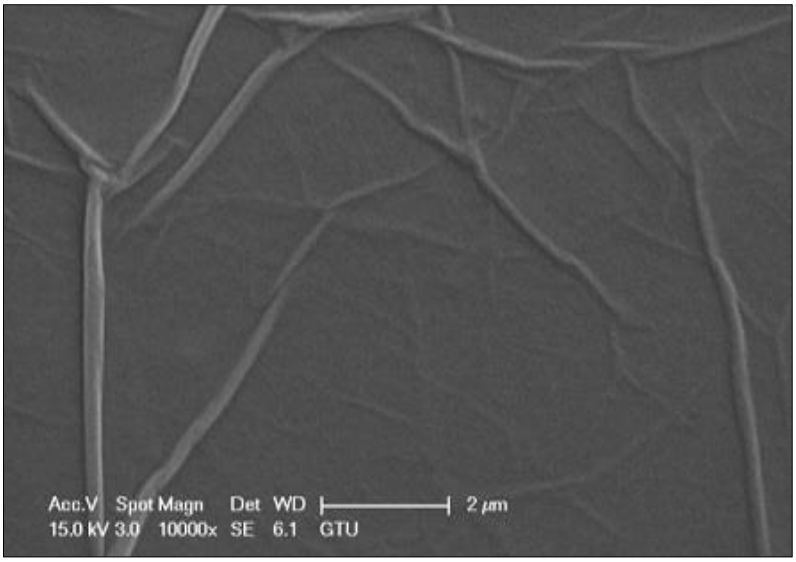


Şekil 8.16: Temas Açısı=46° olan (indirgeme koşulları 1 mg LAA/su-1 saat-60 °C sıcaklık) numunenin SEM görüntüsü.

Tablo 8.7'de verilen temas açısı 69° olan (2 mg LAA/Su - 3 sa - 90 °C sıcaklık) numunenin EDX ile ölçülen C/O oranı 4.62'dir. Şekil 8.17'de temas açısı 69° olan numunenin SEM görüntüsü verilmiştir.

Tablo 8.7: Temas Açısı=69° olan (indirgeme koşulları 2 mg LAA - 3 saat - 90 °C sıcaklık) numunenin EDX ile ölçülen C ve O oranları.

Element	Ağırlık (%)
C	82.2
O	17.8



Şekil 8.17: Temas Açısı=69° olan (indirgeme koşulları 2 mg LAA/su - 3 saat - 90 °C sıcaklık) numunenin SEM görüntüsü.

Süre, sıcaklık ve konsantrasyon arttıkça GO yüzeylerde indirgeme artmış ve buna bağlı olarak oksijen gruplarının azaldığı gözlenmiştir. Azalan oksijen grupları sebebiyle C/O oranında artış görülmüştür.

9. SONUÇLAR

0.5, 1 ve 2 mg/mL konsantrasyonunda hazırlanmış olan sulu L-AA çözeltilerinde 40°, 60°, 80°, 90° ve 100 °C sıcaklıklarda sırasıyla 1, 3 ve 5 saat süreyle GO kaplı cam filmlerin indirgeme deneyleri yapılmış ve KSV CAM 200 cihazıyla su temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık sabitken 0.5 mg/mL konsantrasyonda olan L-AA çözeltisinde indirgenen GO kaplı cam filmlerin ölçülen yüzey temas açılarının indirgeme süresinin artışı ile arttığı görülmektedir. 1 mg/mL ve 2 mg/mL L-AA konsantrasyonunda yapılan indirgemelerde de sıcaklık sabitken indirgenme süresi arttıkça yüzey temas açısının artışı görülmektedir. Süre sabitken 0.5 mg/mL konsantrasyonda olan L-AA/Saf su çözeltisinde indirgenen GO kaplı cam filmlerin ölçülen yüzey temas açılarının sıcaklık ile arttığı görülmektedir. Aynı şekilde süre sabit sıcaklık artarken 1 ve 2 mg/mL L-AA konsantrasyonundaki indirgenme sonucunda ölçülen yüzey temas açılarının arttığı görülmektedir.

Süre, temas açısı ve sıcaklık değişimi bir arada incelendiğinde konsantrasyon sabit tutulduğunda; süre ve sıcaklık arttıkça temas açısı artış göstermiştir. Bu artışta sıcaklık ve sürenin etkisini incelediğimizde elde edilen sonuçlara göre sıcaklık artışının süre artışından daha etkili bir şekilde yüzey temas açısını arttırdığı görülmektedir. Süre, temas açısı ve konsantrasyon değişimine bakılacak olursa sabit sıcaklıkta süre ve konsantrasyon artışıyla temas açısında artmıştır. Sürenin artmasıyla konsantrasyon artışını kıyaslarsak sürenin artışı yüzey temas açısını daha çok arttırmaktadır. Sabit sürede sıcaklık, temas açısı ve konsantrasyon değişimine bakılacak olursa sıcaklık ve konsantrasyon artışıyla yüzey temas açısında artış olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık artışının konsantrasyon artışından daha etkili bir şekilde yüzey temas açısını arttırdığı sonucuna varılmıştır. Sıcaklık, konsantrasyon ve süre bu üç parametre incelendiğinde yüzey temas açısını en çok sıcaklık değişimi arttırırken en az etkileyen parametre konsantrasyon değişimidir.

Artan konsantrasyon, süre ve sıcaklıkla yüzey temas açısının artışını desteklemesi için EDX cihazında farklı koşullarda indirgenen GO filmleri için C/O oranlarına bakılmıştır ve yüzey görüntülemesi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre süre, konsantrasyon ve sıcaklık artış gösterdikçe C/O oranı artmıştır. Temas açısı 30° olan (indirgeme koşulları 0.5 mg LAA/ Su-3 sa -40 °C sıcaklık) numunenin C/O oranı 1.19, temas açısı 46° olan (indirgeme koşulları 1 mg LAA/ Su-1 sa-60 °C sıcaklık)

olan numunenin C/O oranı 1.35'dir. Temas açısı 69° olan (indirgeme koşulları 2 mg LAA/Su-3 sa-90 °C sıcaklık) olan numunenin C/O oranı 4.62'dir. 3 farklı numunede farklı konsantrasyon sıcaklık ve sürede indirgenmiştir ve sıcaklık, konsantrasyon süre arttırıldıkça C/O oranında artış meydana gelmiştir.

Sonuç olarak deneylerin gerçekleştirildiği en yüksek konsantrasyon olan 2 mg/mL L-AA, en yüksek süre olan 5 saat ve en yüksek sıcaklık olan 100 °C'de ölçülen 83° su temas açısı tespit edilen en yüksek sonuçtur. Ölçülen bu 83° değeri literatürde bulunan çeşitli kimyasalllar (hidrazin, hidroiyoik asit vd.) kullanılarak yapılan indirgemeler sonucu ölçülen yüzey temas açılarına uyumlu bir değerdir. Diğer kimyasallara göre L-AA'nın en önemli avantajı toksik olmaması ve çevre dostu olmasıdır. Bu nedenle diğer toksik kimyasallara veya yüzeyi bozan termal tavlama yöntemine göre büyük ölçekli üretime göre daha uygundur. Bu tez çalışmasında indirgenmiş GO üzerinde belirli temas açılarının (24, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 83°) elde edilmesi için uygun olan indirgenme koşulları L-AA konsantrasyonu, süre ve sıcaklık bilgileri bir tablo halinde verilip böylece pratik indirgenmiş GO yüzeylerde, su temas açılarının kontrollü eldesi mümkün hale getirilmiştir. Bu tez sonucunda indirgenmiş GO ince filmde ölçülen 83° su temas açısı filtrasyon, kaplama, elektronik ve grafen bazlı kompozit malzemeler gibi alanlarda kullanılmasına olanak sağlar.

KAYNAKLAR

Becerril H. A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R. M., Bao Z., Chen Y., (2008), "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors", ACS Nano, 2 (3), 463-470.

Brodie B., (1859), "On the atomic weight of graphite", Philosophical Transactions of Royal Society, 149, 249.

Brodie B., (1855), "Note sur un nouveau procede pour la purification et la pesag regation du graphite", Annales de Chimie et de Physique, 45, 351–353.

Chen W., Yan L., Bangal P. R., (2010), "Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur- containing compounds", Journal Physical Chemistry, 114, 19885-19890.

Chen J., Yao B., Li C., Shi G., (2013), "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide", Carbon 64, 225-229.

Choudhury A., Park J. H., Park S. Y., (2013), "Effect of hydroiodic acid-reduction of graphene oxide on electrical properties of polybenzimidazobenzo phenanthropline/ graphene oxide nanocomposites", Macromolecular Research, 21 (11), 1254-62.

Chua C. K., Pumera M., (2014), "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint", Chemical Society Reviews, 43 (1), 291- 312.

Dehghanzad B., Razavi Aghjeh M. K., Rafeie O., Takavoli A., Oskooie J. A., (2015), "Synthesis and characterization of graphene and functionalized graphene via chemical and thermal treatment methods", RSC Advances, 6, 3578-3585.

Dreyer D. R., Murali S., Ruoff R. S., Bielawski C. W., (2010), "Reduction of graphite oxide using alcohols", Journal of Materials Chemistry, 21, 3443-3447.

Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S., (2010), "The chemistry of graphene oxide", Chemical Society Reviews, 39, 228–240.

Eda G., Fanchini G., Chhowalla M., (2008), "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material", Nature Nanotechnology, 3 (5), 270-274.

Erbil H. Y., (2006), "Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces", 1st Edition, Blackwell Publishing.

Fernandez Merino M. J., Guardia L., Parades J. I., Villar Radil S., Solis Fernanadez P., Matinez Alonso A., Tascon J. M. D., (2010), "Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions", The Journal of Physical Chemistry C, 114, 6426-6432.

Gao J., Liu F., Liu Y., Ma N., Wang Z., Zhang X., (2010), “Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid”, Chemistry of Materials, 22, 2213–2218.

Gao W., Alemany L. B., Ci L., Ajayan P. M., (2009), “New sights into the structure and reduction of graphite of graphite oxide”, Nature Chemistry, 1, 403-408.

Geim A. K., Novoselov K. S., (2007), “The rise of graphene”, Nature: Materials, 183, 6.

Hsieh C. T., Yang B. H., Tzou D. Y., Chen Y. F., Chen W. Y., (2013), “Liquid repellency from graphite sheets with different oxidation levels”, Thin Solid Films, 529, 80-84.

Hu M., Mi B., (2013), “Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes”, Environmental Science & Technology, 47, 3715-3723.

Huang X., Yin Z., Wu S., Qui X., He Q., Zhang Q., Yan Q., Boey F., Zhang H., (2011), “Graphene based materials: synthesis, characterization, properties and applications”, Small, 7, 1876-1902.

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

Jin S., Gao Q., Zeng X., Zhang R., Liu K., Shao X., Jin M., (2015), “Effects of reduction methods on the structure and thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films”, Diamond & Related Materials, 58, 54-61.

Kamatchi R., Venkatachalapathy S., Srinivas B. A., (2015), “Synthesis, stability, transport properties and surface wettability of reduced graphene oxide/water nanofluids”, International Journal of Thermal Sciences, 97, 17-25.

Khosroshahi Z., Kharaziha M., Karimzadeh F., Allafchian A., (2018), “Green reduction of graphene oxide by ascorbic acid” , 6th International Biennial Conference On Ultrafine Grained And Nanostructured Materials, 0200092, Iran, 12-13 November.

Kim K. S., Zhao Y., Jang H., Lee S. Y., Kim J. M., Kim K. S., Ahn J. H., Kim P., Choi J. Y., Hong B. H., (2009), “Large scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes”, Nature, 457, 706-710.

Kosynkin D. V., Higginbotham A. L., Sinitskii A., Lomeda J. R., Dimiev A., Price B. K., Tour J. M., (2009), “Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons”, Nature, 458 (7240), 872-876.

Kovtyukhova N., Ollivier P. J., Benjamin R., Martin B. R., Mallouk T. E., Chizhik S. A., Eugenia V., Buzaneva E. V.,Gorchinskiy A. D., (1999), “Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations”, Chemistry of Materials, 11, 771-778.

Lee H., Choi H. R., Lee Y. B., Cho H. R., Ghaffari R., Wang L., Choi H. J., Chung T. D., Lu N., Hyeon T., Choi S. H., Kim D. H., (2016), "A graphene based electrochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitoring and therapy", Nature Nanotechnolgy, 11, 566-572.

Lin T., Chen I. W., Liu F., Yang C., Bi H., Xu F., Huang F., (2015), "Nitrogen doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage", Science, 350, 1508-1513.

Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M., (2010), "Improved synthesis of graphene oxide", American Chemical Society ACS Nano, 4 (8), 4806-4814.

Mattevi C., Kim H., Chhowalla M., (2011), "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", Journal of Materials Chemistry, 21 (10), 3324-3334.

Mohan V. B., Brown R., Jayaraman K., Bhattacharyya D., (2015), "Characterisation of reduced graphene oxide: effects of reduction variables on electrical conductivity", Materials Science and Engineering B, 193, 49-60.

Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., (2004), "Electric field effect in atomically thin carbon films", Science, 306 (5696), 666-669.

Park S., An J., Potts J. R., Velamakanni A., Murali S., Ruoff R. S., (2011), "Hydrazine-reduction of graphite and graphene oxide", Carbon, 49, 3019-3023.

Park S., Ruoff R. S., (2009), "Chemical methods for the production of graphenes", Nature Nanotechnology, 4, 271-224.

Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H. M., (2010), "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids", Carbon, 48, 4466-4474.

Perozzi F., Croce S., Treossi E., Palermo V., Santucci S., Fioravanti G., Ottaviano L., (2014), "Reduction dependent wetting properties of graphene oxide", Carbon, 77, 473-80.

Perozzi F., Prezioso S., Donarelli M., Bisti F., Marco P. D., Santucci S., Nardone M., Treossi E., Palermo V., Ottaviano L., (2012), "Use of optical contrast to estimate the degree of reduction of graphene oxide", Journal Physical Chemistry C., 117, 620-625.

Pierson O. H., (1993), "Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes", 1st Edition, Noyes Publication.

Raj R., Maroo S. C., Wang E. N., (2013), "Wettability of graphene", Nanoletter, 13, 1509 -1515.

Rasuli R., Mokarian Z., Karimi R., Shabanzadeh H., Abedini Y., (2015), "Wettability modification of graphene oxide by removal of carboxyl functional groups using non-thermal effects of microwave", Thin Solid Films, 589, 364-368.

Salihi E. C., Wang J., Colemon D. J. I., Siller L., (2016), "Enhanced removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by SDS-functionalized grapohene oxide", Seperation Science and Technolgy, 51, 1317-1327.

Shanmugharaj A. M., Yoon J. H., Yang W. J., Ryu S. H., (2013), "Synthesis, chjaracterization and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths", Journal of Colloid and Interface Science, 401, 148-154.

Shin H. J., Kim K. K., Benayad A., Yoon S. M., Park H. K., Jung I. S., Jeong H. K., Kim J. M., Choi J. Y., Lee Y. H., (2009), "Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance", Advanced Functional Materials, 19, 1987-1992.

Silva R. C., Gomez A. M., Kim H., Jang H., Tristan F., Diaz S. V., Rajukumar L. P., Elı´as A. N., Lopez N. P., Suhr J., Endo M., Terrones M., (2014), "Super-stretchable graphene oxide macroscopic fibers with outstanding knotability fabricated by dry film scrolling", American Chemical Society ACS Nano, 8 (6), 5959–5967.

Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S., (2007), "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", Carbon, 45 (7), 1558-1565.

Staudenmaier L., (1898), "Verfahren zur darstellung der graphitslure", Bericht der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 31, 1481.

Traversi F., Raillon C., Benamur S. M., Liu K., Khlybov S., Tosun M., Krasnozhon D., Kis A., Rodenovic A., (2013), "Detecting the translocation of DNA through a nanopore using graphene nanoribbons", Nature Nanotechnolgy, 8, 939-945.

Wang J., Caliskan Salihi E., Siller L., (2017), "Green reduction of graphene oxide using alanine", Material Science and Engineering C, 72, 1-6.

Wang S., Zhang Y., Abidi N., Cabrales L., (2009), "Wettability and surface free energy of graphene films", Langmuir, 25, 11078-11081.

Web 1, (2018), https://www.electroboom.com/?p=835, (Erişim Tarihi: 14/04/2018).

Web 2, (2018), http://graphenewholesale.com/graphene-structure/, (Erişim Tarihi: 24/04/2018).

Web 3, (2018), https://www.utu.fi/en/units/sci/units/chemistry/research/mcca/Pages/Sub-pages%20of%20Functional%20Materials/Graphenes.aspx, (Erişim Tarihi: 26/04/2018).

Web 4, (2018), https://www.asit.gen.tr/askorbik-asit.html, (Erişim Tarihi: 26/04/2018).

Web 5, (2018), http://www.mdpi.com/1996-1944/6/8/3373/htm, (Erişim Tarihi: 26/04/2018).

Web 6, (2018), https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dynamiccontactanglemeasurement.svg, (Erişim Tarihi: 26/04/2018).

Web 7, (2018), http://www.surface-tension.org/surface%20tension%20meter/surface%20tension%20meter.htm, (Erişim Tarihi: 26/04/2018).

Xie L. S., Sha J., Ma Y. L., Han J. J., (2013), "Thermal reduction of graphene oxide in organic solvents for producing colloidal suspensions of reduced graphene oxide sheets", Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 21 (10), 901-915.

Xu C., Shi X., Ji A., Shi L., Zhou C., Cui Y., (2015), "Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants", Plos One, 10 (12): e0144842. https://doi.org/10.1371/journal. pone. 014 4842.

Zhang J., Yang H., Shen G., Cheng P., Zhang J., Guo S., (2009), "Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid", Chemical Communications, 46, 1112-1114.

Zhang M., Gao B., Vanegas D. C., McLamore E. S., Fang J., Liu L., Wu L., Chen H., (2014), "Simple approach for large scale production of reduced graphene oxide films", Chemical Engineering Journal, 243, 340-346.

Zhou Y., Xu F., Jiang G., Xiaohong W., Hu R., Wang R., Xi X., Wang S., Wang T., Chen W., (2012), "Superhydrophobic and high adhesive performance of functionalized graphene films", Powder Technology, 230, 247-251.

ÖZGEÇMİŞ

Yasemin CANPOLAT, 1990 yılında Bursa'da doğdu. 2008 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği bölümünü 2014 yılında tamamladı. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı yüksek lisansa başladı. 2017 yılında "Grafitten Elde Edilen Grafen Oksit Yolu ile Grafen İplik Üretimi" isimli TÜBİTAK projesinde proje asistanı olarak çalıştı. 2018 yılında aile şirketi olan "Canpolat Mühendislik"de çalışmaya başladı ve halen burada çalışmaya devam etmektedir.