

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN TEMELLİ KOMPOZİT SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BOYAR
MADDE GİDERİMİNİN DENEY TASARIMI
İLE ARAŞTIRILMASI

Serenay DİCLE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

Danışman

Prof. Dr. Müge SARI YILMAZ

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üye. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ

Şubat, 2025

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN TEMELLİ KOMPOZİT SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BOYAR MADDE GİDERİMİNİN
DENEY TASARIMI İLE ARAŞTIRILMASI**

Serenay DİCLE tarafından hazırlanan tez çalışması 27.02.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Müge SARI YILMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Dr. Öğr. Üye. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Müge SARI YILMAZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Emek DERUN,
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Danışmanım Prof. Dr. Müge SARI YILMAZ sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Grafen Temelli Kompozit Sentezi, Karakterizasyonu Ve Boyar Madde Gideriminin Deneysel Tasarımı İle Araştırılması” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Serenay DİCLE



Aileme ve çok değerli dostum Neşe 'ye..

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezim boyunca gerçekleştirmiş olduğum ‘Grafen Temelli Kompozit Sentezi, Karakterizasyonu ve Boyar Madde Gideriminin Deney Tasarımı ile Araştırılması’ adlı çalışmamın her aşamasında akademik bilgi tecrübeleriyle beni yönlendiren, kendisine her danıştığımda kıymetli vaktini ayırıp büyük bir ilgi ve sabırla bana faydalı olmak için elinden geleni sunan, güler yüzünü, samimiyetini esirgemeyen ve bana her konuda destek veren çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Müge SARI YILMAZ’a,

Değerli bilgi ve deneyimleriyle sürecimi daha verimli hale getiren, analizlerin sonucunu değerlendirmemde öneri ve fikirleriyle tez çalışmamın önemli kısımlarına ışık tutan, iyi niyet ve güler yüzünü esirgemeyen, eş danışmanım Dr. Öğr. Üye. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ’a,

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, hep daha ileriye ulaşmam için uğraşan ve destek olan, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan sevgili ve saygılı gizli kahraman olan aileme,

En içten tüm samimiyetimle teşekkür ederim ve sevgilerimi sunarım.

Serenay DİCLE

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	x
1 GRAFEN VE TÜREVLERİ	1
1.1 Grafene Giriş	1
1.2 Grafenin Özellikleri	1
1.2.1 Elektronik Özellikleri	2
1.2.1 Optik Özellikleri.....	2
1.2.1 Termal Özellikleri.....	3
1.2.1 Mekanik Özellikleri.....	4
1.3 Grafen Üretim Yöntemleri	4
1.3.1 Mikromekanik Bölünme (MC).....	5
1.3.2 Grafen Oksidin İndirgenmesi	5
1.3.3 Epitaksiyel Büyüme	7
1.3.4 Grafitten Grafen Üretimi	8
1.3.5 Sentetik Grafitten Üretimi	9
1.3.6 Arc- discharge Yöntemi	9
1.4 Grafen Oksit Üretim Yöntemi: Hummers Methodu	9

1.5 İndirgenmiş Grafen Oksit Üretim Yöntemleri (rGO)	11
1.6 GO ile Grafit Oksit (GrO) Arasındaki Farklar	13
1.7 Grafen ve GO Uygulama Alanları	13
1.7.1 Grafen Uygulama Alanı	13
1.7.2 GO'nun Uygulama Alanı	14
2 TABAKALI ÇİFT HİDROKSİTLER	16
2.1 Tabakalı Çift Hidroksitler (LDH)	16
2.2 LDH Özellikleri	17
2.2.1 Yapısal Özellikler	17
2.2.2 Morfolojik Yapısı	20
2.2.3 Hafıza Etkisi	21
2.2.4 Termal Kararlılık	21
2.2.5 Anyon ve Katyon Değişirme Kapasitesi	21
2.3 LDH Kullanım Alanları	23
2.4 Modifiye Edilmiş LDH/Polimer Nanokompozitler.....	24
2.5 LDH Sentez Yöntemleri.....	25
2.5.1 Üre Hidroliz Yöntemi	26
2.5.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi	27
2.5.3 Anyon Değişim Yöntemi	28
2.5.4 Sol-Jel Yöntemi	28
2.5.5 Hidrotermal Kristalleşme	29
2.5.6 In-Situ (Yerinde) Yöntemi	29
2.5.7 Mekanokimyasal Yöntemi (MCS)	30
2.5.8 Rehidrasyon Yöntemi	31
3 TEKSTİL BOYALARI VE GİDERİMİ	32
3.1 Boya ve Tekstil Endüstrisindeki Boyalar.....	32

3.2 Boya Giderilme Yöntemleri	33
3.2.1 Adsorpsiyon.....	26
3.2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon).....	38
3.2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)	38
3.2.2 Adsorpsiyon İzotermi	38
3.2.2.1 Langmuir İzotermi	40
3.2.2.2 Freundlich İzotermi	40
3.2.2.3 Redlich-Peterson (R-P) İzotermi.....	41
3.2.2.4 Tempkin İzotermi	42
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
4.1 Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	43
4.2 Analiz Cihazları	44
4.3 rGO/LDH Kompozitinin Hazırlanması	44
4.4 MM Adsorpsiyonu	45
4.5 rGO/LDH Kompozitinin MM Adsorpsiyonunda Kullanımı ve Proses Parametrelerinin Optimizasyonu.....	46
4.6 Optimizasyon Yöntemi	47
5 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	50
5.1 rGO/LDH Kompozitinin Karakterizasyonu	50
5.2 MM Giderim Verimliliği için Deneysel Tasarım.....	53
5.3 Adsorpsiyon Kapasitesi için Deneysel Tasarım.....	60
6 SONUÇ	66
KAYNAKÇA.....	68
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	76

SİMGE LİSTESİ

A^{m-}	A Elementin İyonu
K_f	Adsorbanın Kapasitesi
W	Adsorbanın Kütlesi, g
Q_e	Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g
Al	Alüminyum
$AlCl_3$	Alüminyum Klorür
$Al(NO_3)_3$	Alüminyum Nitrat
NH_3	Amonyak
Ar	Argon
R_L	Ayırma Faktörü
N_2	Azot
NO_2	Azot Dioksit
NO_x	Azot Oksitler
Cu	Bakır
Br^-	Brom Anyonu
$>$	Büyük
\geq	Büyük veya Eşittir
$C=C$	Çift Bağ Yapan Karbon-karbon
$ZnCl_2$	Çinko Klorür
dk	Dakika
K_T	Denge Bağlanma Sabiti, L/mol
P_o	Doyma Basıncı
I	Elektrik Akımı
$cm^2 V^{-1} s^{-1}$	Elektriksel Mobilite Birimi, Santimetre/Volt.Saniye,
$C-O-C$	Epoksi Grubu
e	Euler Sayısı, 2,71828
F^-	Flor Anyonu
H_3PO_4	Fosforik Asit

g	Gram
F	Gruplar arası varyansın gruplar içi varyansa oranı-ANOVA
Ag	Gümüş
dV/dD	Hacim Dağılımı, cm ³ /g·nm
He	Helyum
N ₂ H ₄	Hidrazin
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	Hidrazin Hidrat
H ₂	Hidrojen
H ⁺	Hidrojen İyonu
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
HCl	Hidroklorik Asit
O-H	Hidroksil Grubu
C-O-H	Hidroksil Grubuna Bağlı Karbon-Oksijen-Hidrojen Yapısı
C	Işık Hızı
R	İdeal Gaz Sabiti, 8,3145
M ²⁺	İki Değerlikli Metal Katyonu
α	İnce Yapı Sabiti
Ir	İridyum
π	İrrasyonel, Pi Sayısı, 3,14159
Cd(II)	Kadmiyum +2 Değerlikli İyonu
Ca	Kalsiyum
sp ²	Karbon Atomlarının Üç Bağ Yaptığı Orbital
CO	Karbon Monoksit
CO ₂	Karbondioksit
CO ₃ ²⁻	Karbonat
C=O	Karbonil Grubu
A ⁿ⁻	Katmanlar Arası Anyonlar
P	Kısmi Basınç
R ²	Korelasyon Katsayısı
m	Kullanılan Adsorban Miktarı, g
<	Küçük
≤	Küçük veya Eşittir
Li	Lityum
LiOH ⁻	Lityum Hidroksit Anyonu

Mg	Magnezyum
Mg-Al-CO ₃	Magnezyum-Alüminyum-Karbonat Bileşigi
Mg(OH) ₂	Magnezyum Hidroksit
Mg(NO ₃) ₂	Magnezyum Nitrat
Mn	Manganez
MnO ₇ ⁻	Manganez Heptoksit İyonu
Mn ²⁺	Manganez İki Değerlikli İyonu
MnO ₃ ⁺	Manganez Trikoksit İyonu
Mn ⁷⁺	Manganez Yedi Değerlikli İyonu
M-O	Metallerin Oksijenle Bağlanması
MnO ₄ ⁻	Potasyum Permanganat
C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	Metilen Mavisi
m	Metre
mL	Mililitre
HNO ₃	Nitrik Asit
NO ₃ ⁻	Nitrat İyonu
O ₂	Oksijen
H	Planck Sabiti
KClO ₃	Potasyum Klorat
KMnO ₄	Potasyum Permanganat
Ru	Rutenyum
cm	Santimetre
T	Sıcaklık
NaBH ₄	Sodyum Borohidrit
NaOH	Sodyum Hidroksit
NaHS	Sodyum Hidrosülfiti
Na ₂ CO ₃	Sodyum Karbonat
NaCl	Sodyum Klorür
NaNO ₃	Sodyum Nitrat
H ₂ O	Su
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
TaC	Tantul Karbür
TiC	Titanyum Karbür
V	Toplam Çözelti Hacmi
M ³⁺	Üç Değerlikli Metal Katyonu

vb. Ve Benzeri



KISALTMA LİSTESİ

AA	Askorbik Asit
AEC	Anyon Değişim Kapasitesi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag/CMC	Gümüş/ Karboksimetil Selüloz Kompoziti
BBD	Box-Behnken Tasarımı
BET	Brunauer–Emmett–Teller Yöntemi
BJH	Barrett-Joyner-Halenda Yöntemi
CEC	Katyon Değişim Kapasitesi
CMC	Karboksimetil Selüloz
CoZnAl	Kobalt-Çinko-Alüminyum Kompoziti
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DNA	Deoksiribonükleik Asit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	Grafen Oksit
GxO	Grafit Oksit
HT	Hidrotalsit
HTLC	Hidrotalsit Benzeri Bileşikler
LDH	Tabakalı Çift Hidroksit
LiAl-LDH	Lityum-Alüminyum Tabakalı Çift Hidroksit
MCS	Mekanokimyasal Yöntem
MgAl-LDH	Magnezyum-Alüminyum Tabakalı Çift Hidroksit Kompoziti
MgAl@NiCo	Magnezyum-Alüminyum ve Nikel-Kobalt Kompoziti
MM	Metilen Mavisi
MRA	Çoklu Regresyon Analizi
NC	Nanokompozit
NiCo-LDH	Nikel-Kobalt- Tabakalı Çift Hidroksit Kompoziti

NP	Nanopartikül
pKb	Bronsted Asit-Baz Değeri
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
R-P	Redlich-Peterson İzotermi
RSM	Yanıt Yüzeyi Yöntemi
STP	Standart Sıcaklık ve Basınç
TGA	Termogravimetrik Analiz
TS	Temas Süresi
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole Spektrofotometresi
vb.	Ve Benzeri
XRD	Toz X-ışını Kırınımı (X-ışını Difraktometresi)
Zn/Al-LDH	Çinko-Alüminyum Tabakalı Çift Hidroksit Kompoziti
2D	İki Boyutlu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	142 nm'lik C-C bağ uzunluğuna sahip olan grafenin yapısındaki petek görünümünün içinde bağlanmış olan karbon atomları	2
Şekil 1.2	Grafen oksitin ideal yapısı	6
Şekil 1.3	(a) SiC yüzeyindeki grafen tabakasının yandan görünüşü, (b) SiC yüzeyindeki grafen tabakasının üstten görünüşü	7
Şekil 1.4	İndirgenmiş grafen oksit eldesine ait akış şeması	13
Şekil 2.1	LDH'lere ait genel kristal yapı	19
Şekil 2.2	GO ve GO tabanlı kompozit malzemelere ait sentez yöntemlerine ait akış şeması.....	26
Şekil 3.1	Boya atığına sebep olan endüstri yüzdeleri	33
Şekil 5.1	GO, LDH ve rGO/LDH kompozitinin FT-IR spektrumu	50
Şekil 5.2	GO, LDH ve rGO/LDH kompozitinin XRD kırınım modeli	51
Şekil 5.3	rGO/LDH kompozitinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) ve BJH gözenek boyutu dağılımı (b)	52
Şekil 5.4	MM'nin giderim verimliliği için elde edilen artık grafikleri	57
Şekil 5.5	MM giderim verimliliği için deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki ilişki	57
Şekil 5.6	MM'nin giderimine ait kontur ve yüzey çizimleri	59
Şekil 5.7	Adsorpsiyon kapasitesi için artık grafikleri.....	62
Şekil 5.8	Deneyden elde edilen ve model denklikten elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri arasındaki ilişki.....	63
Şekil 5.9	Adsorpsiyon kapasitesinin kontur ve yüzey çizimleri	64

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Grafen üretimi için kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları....	8
Tablo 1.2 Hummers yöntemine ait bileşenler ve oranları	11
Tablo 3.1 Boyar madde gideriminde kullanılan yöntemlere ait avantaj ve dezavantajlar	34
Tablo 4.1 MM'nin kimyasal özellikleri	43
Tablo 4.2 Deneysel tasarımda kullanılan parametreler ve düzeyleri	47
Tablo 5.1 MM'nin (y_1) giderim verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi (y_2)	54
Tablo 5.2 MM'nin giderim verimliliğinin değerlendirilmesinde ANOVA analizi.....	55
Tablo 5.3 Adsorpsiyon kapasitesinin değerlendirilmesinde ANOVA analizi	60

Grafen Temelli Kompozit Sentezi, Karakterizasyonu Ve Boyar Madde Gideriminin Deney Tasarımı İle Araştırılması

Serenay DİCLE

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Müge SARI YILMAZ

Eş-Danışman: Dr. Öğr. Üye. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ

Su kirliliği, endüstriyel atıkların, tarımsal faaliyetlerin ve evsel deşarjların su kaynaklarına karışmasıyla küresel bir çevre sorunu haline gelmiştir. Atık sulardaki boyar maddelerin etkin bir şekilde giderilmesi için tercih edilen adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyetli ve yüksek verimli bir teknolojidir. Bu çalışmada, adsorban olarak kullanılan indirgenmiş grafen oksit (rGO)/tabakalı çift hidroksit (LDH) kompoziti ile sulu çözeltiden metilen mavisi giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan rGO/LDH kompoziti birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilmiştir. Adsorpsiyon prosesi, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, temas süresi ve pH değişkenleri göz önünde bulundurularak Box-Behnken tasarımı (BBD) ile optimize edilmiştir. Metilen mavisinin maksimum giderim verimi, metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunun 10 ppm olduğu ve pH 9'da 30 dakikada gerçekleşen adsorpsiyon prosesi ile elde edilmiştir. Maksimum giderim

kapasitesine metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunun 100 ppm olduğu ve pH 9'da 30 dakikada ulaşılmıştır. Metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu ve pH'ın metilen mavisi adsorpsiyonu üzerinde en fazla etkiye sahip parametreler olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, kompozit, LDH, adsorpsiyon, metilen mavisi, optimizasyon.



ABSTRACT

Investigation of Graphene Based Composite Synthesis, Characterization and Dye Removal by Experimental Design

Serenay DİCLE

Department of Chemical Engineering

Master of Science

Supervisor: Prof. Dr. Muge SARI YILMAZ

Co-supervisor: Asst. Prof. Semra KIRBOGA OKUMUS

Water pollution has become a global environmental problem due to the mixing of industrial wastes, agricultural activities and domestic discharges into water resources. The preferred adsorption method for effective removal of dyes from wastewater is a low-cost and high-efficiency technology. In this study, methylene blue removal from aqueous solution was investigated by reduced graphene oxide (rGO)/layered double hydroxide (LDH) composite used as adsorbent. The rGO/LDH composite used in adsorption experiments was obtained by co-precipitation method. The adsorption process was optimized by Box-Behnken design (BBD) considering the initial methylene blue concentration, contact time and pH variables. The maximum removal efficiency of methylene blue was obtained by the adsorption process carried out at pH 9 with an initial methylene blue concentration of 10 ppm for 30 min. The maximum removal capacity was reached at pH 9 with an initial methylene blue concentration of 100 ppm for 30 min.

Initial concentration of methylene blue and pH were found to be the parameters having the most effect on methylene blue adsorption.

Keywords: Graphene oxide, composite, LDH, adsorption, methylene blue, optimization.



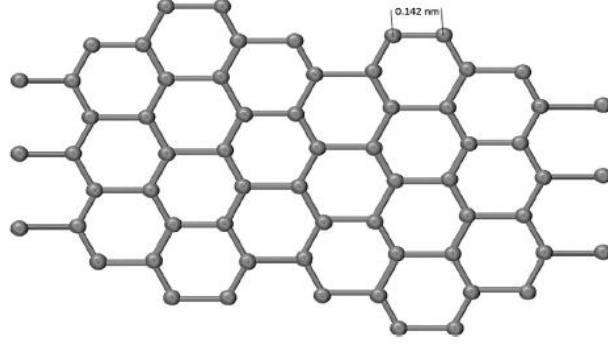
1

GRAFEN VE TÜREVLERİ

1.1 Grafene Giriş

Grafen, olağanüstü taşıma özelliklerine sahip iki boyutlu (2D) bir karbon sistemidir. 2010 yılında Nobel Konferansında anlatılan grafen, bilim ve mühendislik alanlarında son yirmi yılın en umut verici malzemesi olarak tanımlanmaktadır [1,2]. 5000 W/mK düzeyinde termal bir iletkenliğe sahip, ısı ve mekanik darbelere karşı oldukça dayanıklı olan bu maddeye ilgi tüm dünyada günden güne artmaktadır. Yüksek termal iletkenlik ve elektronik taşıma özellikleri sayesinde nanoelektronik, transistörler, piller ve sensörler gibi ürünlerin üretimi için de büyük umut sağlamaktadır [1,3,4]. Petek kafesi yapısı ve yüksek mukavemeti ile karbon nanotüplerine de rakip olmaktadır [4,1]. Günümüzde grafen, düşük sıcaklık ve yüksek manyetik alanlarda elektronlarının olağanüstü hareketliliği sayesinde özellikle yarı iletken teknolojisi ve elektronik cihaz üretiminde önemli bir konuma sahip olup, ilgili sektörlerin malzeme merkezinde yer almaktadır [1]. Grafen bazlı nano yapılar, elektronik cihazlarda kullanılan silikon bazlı mezo yapılara mükemmel bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır ve şu anda kullanılmaktadırlar [5,6].

Grafenin sahip olduğu elektronlar oda sıcaklığında kütlesi olmayan rölativistik parçacıklar düzeyinde davranış sergilemektedir [7]. Bu nedenle bazı spesifik özellikler göstermektedir. Yapı ve şekil özelliklerinden bahsedecek olursak; karbon atomlarının altıgen şeklinde yer aldığı, tek atom inceliğinde olmasından kaynaklı iki boyutlu kabul edilen grafen materyalinin yapısındaki C-C arası bağ ölçüsü 0.142 nm olup, Şekil 1.1’de görseli verilmektedir [8].



Şekil 1.1 0.142 nm’lik C-C bağ uzunluğuna sahip olan grafenin yapısındaki petek görünümünün içinde bağlanmış olan karbon atomları [9]

1.2 Grafenin Özellikleri

Yüksek termal iletkenliği, mükemmel elektronik taşıma özelliği, sahip olduğu yüksek mukavemeti, termal ve optik özellikleri ile kusursuz olarak görülen grafen, bu özellikleri sayesinde araştırılmaya oldukça değer bir malzeme olarak görülmektedir. Özellikle mekanik özelliğinin mükemmelliği yani yüksek mukavemeti sayesinde en güçlü malzeme sınıfına bile girmektedir. Grafenin özellikleri aşağıda yer verildiği üzere dört başlık altında toplanmaktadır.

1.2.1 Elektronik Özellikleri

Yük taşıyıcısının kütsüz olarak davrandığı grafenin sıfır boşluklu 2D yarı metali olduğu gözlemlenmektedir. Voltaj uygulandığında yük taşıyıcı konsantrasyonu 10^{13} cm^2 ’ye kadar etki göstermektedir. Grafen, özellikle yüksek elektron mobilitesi ile tanınmaktadır. Bu tür bir mobilite, grafenin elektronik cihazlarda çok hızlı veri işleme, düşük dirençli iletim ve çok düşük enerji kaybı sağlayabilmesini mümkün kılmaktadır. $10.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gibi bir değer, grafenin yüksek performanslı elektronik ve optoelektronik uygulamalarda çok etkili bir malzeme olmasını açıklamaktadır. Yarı iletkenlerde ve askıya alınmamış grafen levhalarda gözlenmeyen düşük sıcaklıkta hareketlilik, askıya alınmış grafende gözlemlenmektedir [10].

1.2.2 Optik Özellikleri

Grafenin optik özellikleri, malzemenin ışığı etkileme şekliyle ilgili çeşitli önemli özellikleri kapsamaktadır. Grafen, şeffaf olmasına rağmen, özellikle ultraviyole (UV) ışınları ve görünür ışık spektrumunda belirgin soğurma özelliklerini içermektedir. Bu, grafenin oldukça ince olmasına rağmen önemli bir ışık etkileşimi

sağladığını göstermektedir. Grafenin yüzeyi aynı zamanda kırılma ve yansıma gibi optik olaylara karşılık verirken, bu yanıtların istemli bir şekilde manipüle edilmesi, grafenin potansiyel optik cihazlarındaki uygulamalarını geliştirmektedir. Grafen, güçlü bir nonlineer optik malzemedir. Bu, düşük güçlü ışıklarla bile güçlü bir ışık yanıtı verebileceği anlamına gelir ve lazerlerde kullanılabilir. Grafen, güçlü bir nonlineer optik malzemedir. Bu, düşük güçlü ışıklarla bile güçlü bir ışık yanıtı verebileceği anlamına gelir ve lazerlerde kullanılabilir.

Beyaz ışığı ne kadar soğurduğunu belirten parametre olan beyaz ışık absorpsiyonu, tek tabakalı grafende $<0,1$ ile ihmal edilebilir bir yansıma sahip olmakta ve bu absorpsiyon değeri katman sayısına bağlı olarak 1'den 5^3 'e kadar olan katman sayısı ile doğrusal olarak artmaktadır. Sonuç olarak, beyaz ışık absorpsiyonu, bir malzemenin ışığı soğurma kapasitesini belirleyen önemli bir özellik olarak karşımıza çıkmakta olup, malzemenin ışıkla etkileşimini anlamada kritik bir parametre olabilmektedir.

Grafenin optik özelliği olarak tanımlanan şeffaflık, ışığa ve göreceli elektronların birbiri arasındaki bağlantıyı tanımlayan ince yapı sabiti (α) olarak tanımlanmaktadır. Bu denklem aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [10]; (c: Işık hızı, h: Planck sabiti)

$$\alpha = 2\pi e^2/hc \quad (1.1)$$

1.2.3 Termal Özellikleri

Tek katmanlı askılı grafenin oda sıcaklığındaki termal iletkenliği, ölçülen grafen tabakasının boyutuna bağlı olarak $3000-5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Amorf silika üzerinde desteklendiğinde grafenin ölçülen termal iletkenliği, askılı grafen tabakasınınkinden yaklaşık bir miktar daha düşük olan $600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'dir. Her ne kadar bu azalma değeri çok yüksek gibi görünse de günümüzde elektronik uygulamalarda kullanılan silisyum değerinden 50 kat daha yüksek bir termal iletkenlik değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir [10]. Çoğu malzeme ile kıyaslandığında, grafenin ısıyı çok hızlı bir şekilde iletmediği saptanmaktadır. Bunun asıl nedeni, grafenin yapı taşı olan karbon atomlarının arasındaki güçlü sp^2 bağlarının ısıyı etkin bir şekilde iletmesi olarak gösterilmektedir.

Grafen aynı zamanda son derece yüksek yüzey alanı sayesinde alt tabakaya mükemmel şekilde yapışma eğilimi göstermektedir. Bu özelliği sayesinde sıcaklık uygulamalarındaki hareketleri gözlemlenmekte olup, sıcaklık arttıkça grafenin

büzülmek yerine genişlediği görülmüştür. Bu genişleme, grafenin önemli bir çekme gerilmesi altında kalmasına yol açmaktadır [11].

1.2.4 Mekanik Özellikler

Grafen, yüksek mukavemet (gerilme dayanıklılığı), yüksek sertlik, esneklik (elastikiyet), mükemmel şekil belleği, düşük yoğunluk, yüksek burulma ve bükülme dayanıklılığı göstermektedir.

Tek tabakalı ve serbest halde duran grafenin mekanik özellikleri Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılarak nano boyutta ölçülmüş ve buradan elde edilen sonuçlarla kırılma mukavemetinin 42 N.m^{-1} ve Young modülünün 1.0 TPa olduğu saptanmıştır. Bu değerlerle kıyaslama yapıldığında günümüzde ölçülen ve bilinen en güçlü malzeme olduğu gözlemlenmiştir.

Grafenin elektronik özelliklerini etkileyen mekanik yükler, alan emisyon performansı göstermektedir. Buna bağlı olarak tek tabakalı grafende uygulanılacak olan aksel sıkıştırma konsol kiriş kullanılarak sağlanmaktadır. Maruz bırakılan sıkıştırma sayesinde farklı geometrilerdeki gerilme, sıkıştırma ve burulma ile şekil değiştirmeleri ölçülmektedir [10].

1.3 Grafen Üretim Yöntemleri

Tek tabakalı grafen üretimi uzun yıllar süren zorlu ve başarısız denemelere rağmen, sonunda gerçekleştirilmiştir [12]. 2010 yılında grafenin keşfedilmesinden itibaren karşılaşılan en büyük sorun sadece kaliteli ve tek tabakalı grafenin üretilmesi değil, aynı zamanda büyük ölçekli üretim sağlayabilecek bir metodun geliştirilememesidir [1,9].

Grafit mekanik ve kimyasal yöntemlerle elde edilmekte olup üretim yöntemi uygulama şekline ve arzulanan grafen kalitesine göre belirlenmektedir. Sadece grafen üretimi için tasarlanmış ve uygulanmış üretim yöntemleri de bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları; Ni, Cu, Pt, Ru, ve Co gibi çeşitli metal alt tabakalar ve karbon nanotüplerin açılmasıyla eldesi, organik sentez, kimyasal buhar biriktirme yöntemleri (CVD), grafitin oksidasyonu yoluyla grafit oksitten grafen sentezi, SiC tabakalarının ısıtılmasıyla elde edilen grafen sentezi (silisyum-karbür yöntemi) ve Arc-discharge yöntemidir. Bunlardan en çok kullanılan ve büyük ölçekli üretimde tercih edilen yöntemler aşağıda verilmektedir [1,9].

1.2.5 Mikromekanik Bölünme (MC)

Grafenin keşfedilmesine yol açan bu yöntem ile özel bir ekipman kullanımına ihtiyaç duyulmaksızın sadece yapışkan özelliğe sahip bir bant kullanılarak grafen elde edilmektedir. Bu yönteme aynı zamanda pul pul dökülme tekniği de denmektedir. Yöntemde çok tabakalı grafitler üretmek yerine tek tabakalı kaliteli grafenler sentezlenmektedir [13].

Grafen üretimi için en popüler yöntemlerden biri olan MC metodunun temel prensibi, yapışkanlı bir banda grafit pulları yerleştirilmesi ve oluşan yüzeylerin banttan soyulması olarak iki aşamada ilerlemektedir. Sürekli bir soyulma işlemi gerçekleştirilmektedir ve bu esnada bölünen ince pulların atomik düzeyde temiz bir düzeye yapışması sağlanmaktadır. Yüzeyde yığın halde olan pulları soymak amacıyla temiz yeni bir bant kullanılmaktadır. Tekrarlanan bu işlem sonucunda pullar daha ince ve pürüzsüz hale gelmektedir. Tek tabakalı ve en pürüzsüz grafen elde edilene kadar işlem tekrarlanmaktadır [9, 14]. MC yöntemi oldukça güvenilir bir metot olarak kullanılmakta olup, bu yöntem ile 10 mikrona kadar ince grafen filmleri hazırlanabilmektedir.

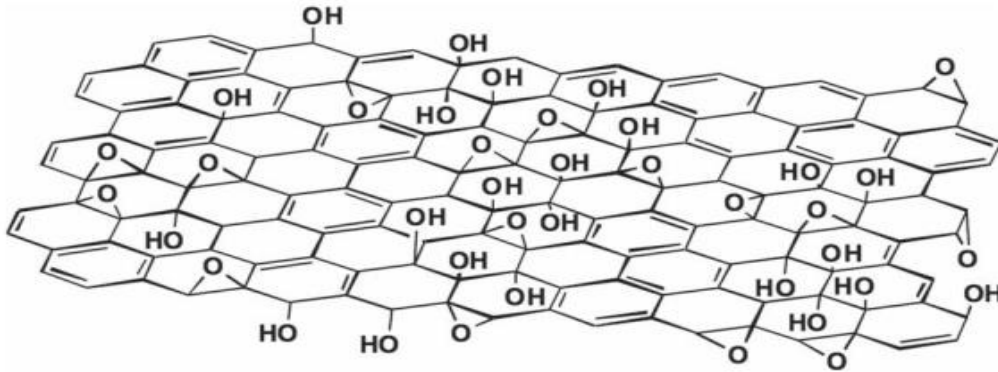
Grafit üzerine yapıştırılan ve ardından çekilen bant yöntemiyle elde edilen grafen tabakaları, diğer yöntemlere kıyasla daha kalın yüzeylere sahip olmakta ve oldukça az miktarda grafen üretilmektedir. Bu nedenle, mikromekanik tekniğin kullanılarak grafitten tek tabakalı grafen üretimi endüstriyel ölçekte mümkün olmamaktadır [1,9]. Bu yöntemin avantaj ve dezavantajını içeren özet Tablo 1.1'de verilmektedir.

1.2.6 Grafen Oksitin İndirgenmesi

Grafit tozuna derişik HNO_3 ve KClO_3 eklenerek gerçekleştirilen deney sonucunda grafitin toplam ağırlığının arttığı gözlenmesi, grafitin oksitlenebilir olduğunu kanıtlanmaktadır. Başlangıçta %96 karbona sahip olan grafitin deney sonrasındaki bileşiminin yaklaşık olarak %38 oksijen, %60 karbon ve %2 hidrojen olduğu gözlemlenmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda grafitin oksitlenebilir olduğu da kanıtlanmaktadır [8, 15]. Grafen oksit ile grafit oksitin kimyasal kompozisyonlarının birbirlerine benzemesi nedeniyle, grafitin oksitlenmesinde elde edilen bilgi birikimi grafen oksit için de uygulanmıştır. Sadece grafen katmanlarının yığılma sayısı açısından yapısal farklılıkları bulunmaktadır [16, 17,18].

Grafen levhaların üretimi için gözlemlenen bir yöntem de grafit pullarının formik asit içinde ultrasonikasyonunun gerçekleştirilmesidir. Bu yöntem sonucunda oluşan grafit oksitler, kimyasal olarak grafen oksite indirgenmektedir [3]. Grafen oksit, grafit katmanlarının oksitlenmesi sonucu birbirinden ayrılmasıyla oluşmaktadır. İndirgenmiş tabakalar aynı grafen gibi bir veya birkaç karbon atomu katmanını içeriyorsa bu tabakalara grafen oksit denmektedir. Kimyasal olarak türetilmiş grafen olarak kabul edilen grafen oksit, konjuge yapının geri kazanımı ile oksijene sahip grupları bünyesinde barındırmaktadır [19]. Grafit oksit bileşenlerinin uyumu birçok inert polimerik substratı birden çok fonksiyonlu hibritlere dönüştürmektedir. Bu sayede de (grafit oksitteki işlevsel gruplar) yüksek performanslı elektronik cihazların geliştirilmesi sağlanmaktadır [20].

Yapılan deneyler ve birçok modellemelerin tartışılması doğrultusunda grafen oksit için önerilen yapı Şekil 1.2’de görülmektedir.



Şekil 1.2 Grafen oksitin ideal yapısı [21]

İndirgenmiş grafen oksit ve saf grafenin birbirlerine kimyasal açıdan çok benzemeleri nedeniyle grafen oksitin indirgenme yöntemi daha sık kullanılmaktadır [22]. Çünkü grafen oksitin indirgenme yönteminde mikromekanik yöntemin aksine yüksek ölçekli bir üretim planı yapılması mümkün olmaktadır [8]. İndirgenme yöntemiyle elde edilen grafenlerin tümünün elektriksel, mekanik, termal özellikleri ve yüzey morfolojileri saf grafene çok benzemektedir [22, 23].

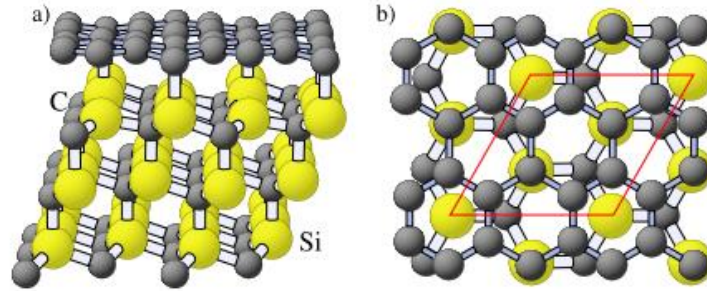
1.2.7 Epitaksiyel Büyüme

İstenen yapıların, kristal fazların, açık veya ara yüzeylerin yardımıyla hibrit nanoyapılar, epitaksiyel büyüme ile kontrollü sentez sağlamaktadır. Kullanılması istenilen mekanizmaların çalışmasını, hibrite ait özelliklerin iyileştirilmesini ve

uygulama performanslarını etkilemesiyle ünlü olan epitaksiyel büyüme yöntemi, nanoyapı işlevlerinin en ince şekilde ayarlanmasına destek vermektedir [24].

Grafen için epitaksiyel büyümenin uygun olacağı 1970'lerin başından beri bilinmektedir. Grafen, karbür substratlar (SiC, TiC, TaC) üstünde büyüme gösterdiği gibi çeşitli metaller (Pt111, Ni, Ru, Ir, Co, Cu) üzerinde de büyüme gösterebilmektedir [12, 25, 26]. Örneğin, substrat metali olarak bakırın kullanıldığı yöntemde, yüksek kaliteli ve tekli grafen kristallerinin büyümesi sabit bir şart altında her zaman aynı son ucu vermediğinden çok tercih edilen bir metal değildir [27, 28]. Sadece karbon yüzeyinde tek tabakalı grafen büyümesi çok zor olduğundan epitaksiyel büyüme için çoğu proseslerde Si yüzeyi kullanılmaktadır [29,30]. Karbon kaynaklı silisyum karbür (SiC) yüzeylerindeki grafitizasyon yönteminde tabaka çok yüksek, vakum altında yaklaşık olarak 1500-1800 °C sıcaklıklara ısıtılmaktadır. Isıtma sonucunda silisyum atomları süblimleşir ve ardında kalan karbonlar epitaksiyel büyüme ile bir araya gelerek grafeni oluşturmaktadır [8, 31, 32].

Şekil 1.3'te de görüldüğü gibi substrat atomları doymamış vaziyette kalırken, diğer her bir atomun altıgen yapıdaki grafen halkasının iki karbon atomuna bağlandığı gözlenmektedir.



Şekil 1.3 (a) SiC yüzeyindeki grafen tabakasının yandan görünüşü, (b) SiC yüzeyindeki grafen tabakasının üstten görünüşü. [33]

Tablo 1.1 Grafen üretimi için kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları

[12]

Mekaniksel Katman Kalkması	<ul style="list-style-type: none">✓ Maliyeti oldukça düşük ve üretimi kolaydır.✓ Üretim esnasında herhangi bir özel ekipmana gerek yoktur.✓ SiO₂ kalınlığı daha iyi kontrast için kullanılmaktadır.	<ul style="list-style-type: none">✓ Kesin bir üretim oranı mevcut değildir.✓ Üretilen filmler birbirlerine eşit değildir.✓ Üretim emeği fazladır.✓ Büyük ölçekli üretim yapmak mümkün değildir.
Epitaksiyel Büyüme	<ul style="list-style-type: none">✓ Büyük ölçekli üretim alanı sunmaktadır.✓ Tek grafen tabakası oluşabilir.	<ul style="list-style-type: none">✓ Adsorpsiyon enerjisi kontrol altına alınamaz.✓ Proseste yüksek sıcaklığa ihtiyaç vardır.
Grafen Oksit	<ul style="list-style-type: none">✓ Dolaylı olmadan ölçeklendirme yapılmaktadır.✓ Süspansiyonun çok yönlü kullanımı bu üretim yönteminde gözlenmektedir.✓ Proses oldukça hızlıdır.	<ul style="list-style-type: none">✓ Kısmi bir grafen indirgenmesi vardır.

1.2.8 Grafitten Grafen Üretimi

Grafen, grafitin bir alt birimi olduğundan, sentezine yönelik en erken ve en basit yaklaşım, doğrudan kütle grafitten ekstraksiyondur [34]. Doğal ve sentetik olmak üzere iki çeşidi olan grafitin en yüksek kaliteli hali düzlem içi boyutları 1 m²'yi aşan kristalli alanlara sahip olduğu doğal grafit olmaktadır. Dolayısıyla doğal yollardan elde edilen grafen tek tabakalı levhaya ve aynı zamanda mükemmel bir kristal kaliteye sahip olmaktadır. Doğal grafitten üretilen grafende yapı içinde taneciklerin sınırlarının olmaması, elde edilen grafenin kalitesini ve elektronik sektöründe kullanıldığında da cihazların performansını büyük ölçüde arttırmaktadır [35]. Kristal boyutların düzlem içinde 1 mm fakat düzlem dışında 1 mm'den daha az olduğu gözlemlenmektedir. Bu yüzden herhangi bir çalışmada, düşük yüzey alanı ile çalışmak büyük zorluklar yaratmaktadır. Dolayısıyla doğal grafit yerine daha geniş alanlı sentetik grafitler (pirolitik grafit ve Kish grafiti) kullanılmaktadır [34].

1.2.9 Sentetik Grafitten Üretimi

Pirolitik, sentetik grafit, hidrokarbonların basınç altında termal ayrışması sayesinde elde edilmektedir. Pirolitik grafit üretimi doğal grafitten daha kalın grafit

kristallerine sahip bir yapı sağlamaktadır. Daha yüksek bir yüzey alanı yaratan bu işlem sayesinde malzemenin işlenmesi ve mikromekanik bölünme işleminin gerçekleştirilmesi daha kolay bir hal almaktadır.

1.3.6 Arc-discharge Yöntemi

Birden fazla katmana sahip grafen üretmek için kullanılan grafen üretimine özel yöntemlerden biri Arc-discharge metodu olarak bilinmektedir. Bu yöntemle 100-200 nm boyutuna sahip, 2-6 katmandan oluşan grafen levhalar elde edilmektedir. Yöntemin prensibi su soğutmalı paslanmaz çelik bir haznede, saf grafit çubuklar arasından Arc-discharge yöntemiyle doğru akım geçirilerek büyük ölçüde grafen elde edilmesine dayanmaktadır. Elektrot görevi gören grafit çubuklar birbirine yaklaştırılarak deşarj meydana getirilmektedir. Boşaltma işlemi sona erdiğinde hazne içinde ve dışında toplanmış olan kurumlar gözlenmektedir. Reaksiyon odasının dışında biriken kurum grafit içerebileceğinden reaksiyon haznesinin iç duvarlarında birikmiş olan kurum grafen olarak elde edilmektedir [8, 36, 37].

Arc-discharge metodunda ayrıca grafen levhalar arasından geçirmek için farklı basınçlar altında Ar, He, H₂, NH₃ ve CO₂ gibi çeşitli tampon gazlar ya da bu gazların karışımları kullanılmaktadır. Değiştirilebilen deşarj atmosferleri, farklı kimyasal bağlar oluşturacağından nano yapılara farklı özellikler katmaktadır.

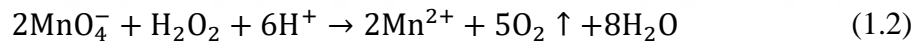
1.4 Grafen Oksit Üretim Yöntemi: Hummers Metodu

Grafen oksit, grafit oksidin kimyasal oksidasyonu ile elde edilmektedir. Grafen oksit sentezi için birkaç yöntem bulunmakla birlikte, en yaygın kullanılan yöntem, 1958'de bulunan güçlü oksitleyicilerin kullanıldığı Hummers Yöntemi olarak bilinmektedir. Bu yöntemin temel prensibi oksidasyon tekniklerinin kullanılarak grafit oksitin oksitlenmesi ve ardından çözücülerle ayrıştırılarak daha homojen ve dağılıbilir bir yapıya kavuşturulmasıdır [38].

Grafen oksit sentezlenmesi için öncelikle grafit oksit sentezlenmelidir. İyi kalitede grafen oksit levha eldesi için grafit tozu kullanılmaktadır. Yöntemin daha az tehlikeli olmasını sağlayan kriter, oksitleyici madde tercihinin seçimidir. Grafitin oksitlenmesi için oksidan ajan olarak; potasyum klorat (KClO₃) yerine potasyum permanganat (KMnO₄) kullanılmaktadır. Aynı zamanda oksidasyon verimliliğinin artışı için sülfirik asit (H₂SO₄) tercih edilmektedir. Bu kimyasallar, grafit yüzeyine oksijen gruplarının (epoksi, hidroksil, karboksil vb.) eklenmesini sağlamaktadır.

Asit ortamında daha iyi oksidasyon sağlanacağı için ortam asitliğini arttırmak için, fosforik asit (H₃PO₄) eklenmesi tercih edilmektedir. Oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilirken sistem sıcaklığı; karbondioksit (CO₂), azot dioksit (NO₂) ve azot tetroksit (N₂O₄) gibi gazların oluşumunu önlemek amacıyla kontrol altında tutulmalıdır. Sıcaklık kontrolü, grafen oksit yapısını korumak ve oksidasyon artışını önlemek açısından oldukça mühim bir kriter olarak gözükmektedir. Sıcaklığa bağlı bozunmalar, geri döndürülemez ve onarılamaz olduğundan grafen oksitin hasar almaması ve kontrol altında uygun sıcaklığın sağlanması oldukça önemlidir. Bu reaksiyon, genellikle 35-40°C'de kontrollü bir şekilde yapılmaktadır. Reaksiyon sırasında, grafit tabakaları arasına oksijen içeren fonksiyonel gruplar eklenir, böylece grafit oksit (GxO) elde edilir. KMnO₄ ile gerçekleştirilen oksitleme işleminin bitirilmesi için bir ajana ihtiyaç vardır. Oksidasyon işleminin sonlandırılması için su ve hidrojen peroksit (H₂O₂) eklenmektedir [39, 40].

Bu süreçte, kalan oksidanlar (örneğin MnO₇⁻ ve MnO₃⁺), kullanılan H₂O₂ ile indirgenerek Mn⁺⁷'yi Mn⁺²'ye dönüştürebilmektedir. Oksidasyon reaksiyonu, oksijen üretimiyle tamamlanmaktadır. Bu reaksiyonun denklemi şu şekilde ifade edilmektedir:



H₂O₂ eklenmesinin ardından çözeltideki renk koyu kahverengiden sarı bir renge geçmektedir. Bu görsel analiz, yüksek oksidasyona sahip bir GO'nun hazırlandığını kanıtlamaktadır [41].

Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen karışım deiyonize su ile yıkanarak, reaksiyona girmeyen kimyasallardan ve yan ürünlerden temizlenmektedir. Son olarak, karışım filtrasyon veya santrifüjleme ile ayrılıp kurutulmaktadır. Bu işlem sonunda grafen oksit (GO) elde edilmektedir [38].

Grafen oksitlerin hazırlanmasında üç ana parametrenin değiştirilmesi mümkün gözükmemektedir. Bu değişken parametreler; sodyum nitratın (NaNO₃) ilavesi, oksitleyici madde varlığı olmadan önce reaktiflerin karıştırılma süresi ve oksitleyici ajanların seçimi olarak belirlenmektedir [42].

Üretilen grafen oksitin daha hızlı elde edilmesi, kalitesinin iyileştirilmesi ve çevre dostu oksidasyon süreçleri elde edilmesi için Hummers yönteminin birçok versiyonu geliştirilmiştir: Bu yöntemler literatürde modifiye edilmiş, iyileştirilmiş

ve basitleştirilmiş Hummers olarak adlandırılmaktadır [39]. Örneğin NaNO_3 varlığında üretim yapıldığında NO_2 , N_2O_4 ve NO_3 gibi toksik gazlar oluştuğundan, iyileştirilmiş Hummers metodunda bu gazların oluşumunun engellenmesi için NaNO_3 kullanılmayıp, oksidasyon sırasında sorun yaşanmaması için çokça KMnO_4 ve ekstra bir asit kullanılmaktadır. H_2O_2 kullanımı ile fazla kullanılan KMnO_4 giderilmektedir. Fakat buna rağmen elde edilen GO'da bir miktar mangan (Mn) bulunmaktadır. Grafite istenen pul pul dökülmenin gerçekleşmesi için H_2SO_4 'ün yanı sıra H_3PO_4 de kullanılmaktadır [43].

Aşağıdaki tabloda Hummers metoduna ait GO sentezinde kullanılan örnek bileşenlerin oranlarına değinilmiştir:

Tablo 1.2 Hummers yöntemine ait bileşenler ve oranları [44]

X	Hummers	Modifiye Hummers	İyileştirilmiş Hummers
ASIT	H_2SO_4	H_2SO_4	9:1 H_2SO_4 ve H_3PO_4
KMNO_4	3x	6x	6x
NANO_3	0.5x	0.5x	-

Bonab ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, boyar madde olan metilen mavisinin (MM) giderilmesi için CoZnAl-LDH/GO nanokompoziti sentezlenmektedir. İlgili çalışmada GO sentezi için modifiye edilmiş Hummers metodu seçilmiştir. Buz banyosu içerisinde 0,5 g grafit, 0,25 g NaNO_3 ve 13 mL H_2SO_4 içeren karışım 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışıma oksitlenmenin gerçekleşmesi için 1,5 g KMnO_4 eklenmiştir. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında gece boyunca karıştırılmış ve oksitlenmenin durdurulması için, belirtilen çözeltiliye 35 mL H_2O ve 6 mL H_2O_2 (%30) eklenmiştir. Belirli süre sonra çözelti filtre edilerek elde edilen çökelti pH'ı 7 olana kadar %10'luk HCl ile yıkanmıştır ve dondurularak GO elde edilmiştir [45].

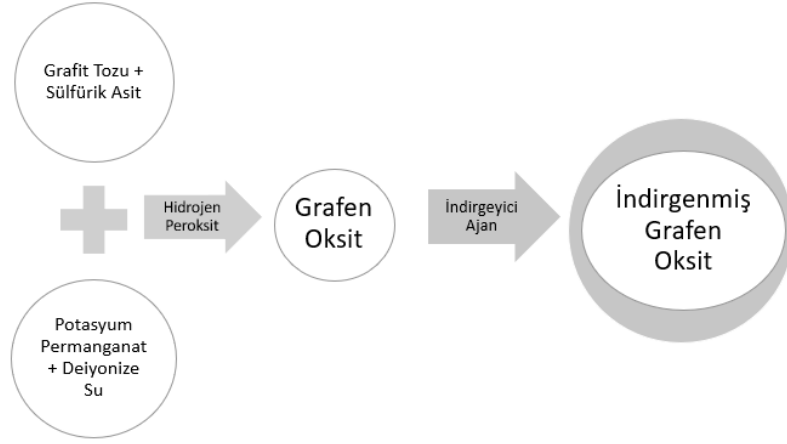
1.5 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Üretim Yöntemi

Hummers veya benzeri bir yöntemle üretilen GO'nun sodyum borhidrit (NaBH_4) ve hidrazin (N_2H_4) gibi indirgeyici ajanlar ile indirgenmesi ile rGO elde

edilmektedir. GO, tercih edilen indirgeme ajanı ile karıştırılarak reaksiyona sokulmaktadır. rGO hazırlanmasında kullanılacak olan indirgeyici ajanın özenle araştırılması gerekmektedir. Çünkü toksik olmayan bir yapı ve indirgeme potansiyeli yüksek bir ajanın seçilmesi gerekmektedir. İstenen özelliklerde rGO sentezi gerçekleştirmek için GO'nun dikkatle sentezlenmesi gerekmektedir. Tewaite ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, rGO sentezlenmesinde indirgeyici ajan olarak, insan sağlığına ve çevreye zararlı olmayan, toksiklikten uzak, askorbik asit (AA) kullanılmıştır. Reaksiyon esnasında rGO verimliliğinin arttığı ve herhangi bir toksik gaz salımı yapılmadığı tespit edilmiştir. AA sayesinde çevre dostu bir indirgenme işlemi gerçekleştirilmiştir. AA ile COOH, OH ve oksijen grupları giderilmiştir. AA indirgeyici ajan olarak polimer kompozit üretiminde kullanıldığında ise mekanik dayanıklılığın ve yapıya ait esnekliğin de arttığı saptanmıştır [44, 46].

İndirgeme reaksiyonu genellikle oda sıcaklığında veya ılıman koşullarda yapılmaktadır. İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı su veya çözücülerle yıkanarak rGO elde edilmektedir. Sonuç olarak, oksijen gruplarının büyük bir kısmı indirgeme ile ortadan kaldırılır ve numune daha iyi elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanıklılık özellikleri kazanmaktadır [40,44].

Mani ve arkadaşları grafen oksidi iyileştirilmiş Hummers' yöntemi kullanarak elde etmişlerdir. Sodyum hidrosülfiti (NaHS) grafen oksidi indirgemek için kullanmışlardır. Fonksiyonel grupların varlığını incelemek amacıyla elde edilen grafen oksit ve grafen örnekleri üzerinde FTIR spektroskopisi uygulanmıştır. Grafen oksidin FTIR spektrumunda, sırasıyla karbonil, hidroksil ve epoksi gruplarına karşılık gelen üç belirgin tepe gözlenmiştir. Grafenin içerdiği fonksiyonel gruplar, epoksi nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde etkili olabileceği tartışılmaktadır. Elde edilen indirgenmiş grafen nano tabakalarının çok tabakalı ve buruşuk bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 1.4 İndirgenmiş grafen oksit eldesine ait akış şeması [46]

1.6 GO ile Grafite Oksit (GrO) Arasındaki Farklar

Kimyasal olarak, hem GrO hem de GO benzer yapılar sergilemekte ve bu yapılar arasındaki benzerlikler, oksijen içeren fonksiyonel grupların dağılımından kaynaklanmaktadır. GrO, çok tabakalı bir yapıdayken GO'daki grafen tabakalarının genellikle tek tabakalı bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Tek tabakalı yapısı ve daha fazla fonksiyonel grup içermesinden kaynaklı GO, daha düşük elektriksel iletkenliğe sahip olup genellikle daha yüksek reaktiviteye ve mekanik güçlülüğe sahiptir. Özetle, GrO elektriksel iletkenlik açısından GO'ya nazaran daha iyi bir noktada bulunmaktadır. Bunun temel nedeni, GrO'nun daha az oksitlenmiş bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiş ve dolayısıyla da karbon atomları arasındaki sp^2 bağlanma oranının GO'ya kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. GO'da bulunan epoksi, hidroksil ve karboksil grupları gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar, karbon atomlarının arasındaki π - π bağlarını bozarak iletkenliği büyük ölçüde azaltmaktadır [38].

1.7 Grafen ve GO'nun Uygulama Alanları

1.7.1 Grafen Uygulama Alanı

Farklı yöntemlerle elde edilen grafen üstün özelliklere sahip olduğundan oldukça fazla potansiyeli ve çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Uygulanılacak alana göre ihtiyaç olan grafen şekli (tane, film vs.) ve miktarı değişmektedir. Örneğin; piller gibi enerji depolama ürünleri ve polimer kompozitlerinde kullanılacak olan grafen, büyük miktarda ve nano düzeyde grafen tabakaları veya trombositleri

içermelidir. Bunun yanı sıra sensörlerde ve elektrotlarda kullanılacak olan uygulamalarda ince grafen filmlerine ihtiyaç duyulmaktadır [48].

Uygulama alanlarına göre değişik şekilde ve miktarda grafen kullanılacak olması yeterli bir kıstas olarak gözükmemektedir. Bu özelliklerle beraber grafen kalitesi de önem arz etmektedir. Grafenin kullanılacak uygulama türüne göre kalitesi değişiklik göstermektedir. Örnek verilecek olunursa birkaç tabakalı grafenden tek tabakalı grafen eldesinde malzeme kusurları azalmış ve elektrokimyasal yöntemle hidrojen depolama yeteneği oldukça artmıştır. Fakat bu sentez yönteminde elektrokimyasal aktivitede herhangi bir değişim gözlenmemiştir [49].

Spesifik olarak uygulama alanları ve uygulamada kullanılacak olan grafenin hangi özelliklere sahip olması gerektiğinden bahsedilecek olursak elektrotlarda, kullanılacak olan grafenin elektriksel iletkenliği ve kimyasal inertliği çok mühim olmaktadır. Fakat elde edilmesi istenen elektrodun özelliklerine bağlı olarak; yüzey alanı, elastikliği ve transparanlığı da önem arz edebilmektedir. Polimer kompozitlerde kullanılacak olan grafende aranan özellikler ise elektriksel iletkenlik, güçlülük, elastiklik, yüzey alanı, termal iletkenlik ve kimyasal inertlik gibi özelliklerdir [48].

1.7.2 GO'nun Uygulama Alanı

Hava ve su kirliliğinin önüne geçilmesi için kullanılan GO, özellikle zararlı gazların ve kirleticilerin giderilmesi için önemli bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. GO, yapısında bulundurduğu oksijenli grupları sayesinde farklı gazlarla etkileşim kurarak hava kirliliğine neden olan CO₂, CO, NO₂ ve NH₃ gibi toksik gazları katalitik dönüşüme uğratabilmektedir. GO bazlı kompozitler bu gazların yanı sıra ayrıca amonyak, aseton, formaldehit, H₂S, SO₂ ve NO_x gibi çeşitli gazların adsorpsiyonunda da tercih edilip etkili bir şekilde kullanılmaktadır. GO'nun yapısına ait benzersiz elektronik özellikleri, karbondioksitin hidrokarbonlara veya metanol gibi türevlerine fotokatalitik dönüşümünü mümkün kılmaktadır. Su kirliliği konusunda ise GO, ağır metal iyonlarını (örneğin Pb(II), Cd(II), Co(II)) yüksek verimlilikle adsorbe edebilmektedir. Boyaların adsorpsiyonunda da önemli bir yere sahip olan GO, pozitif yüklü boyaların yüksek verimle uzaklaştırılmasında etkili, negatif yüklü boyalar için ise sınırlı etkide olduğu bilinmektedir.

Yüksek yüzey alanı, fonksiyonel grupları ve biyolojik uyumluluğu sayesinde, GO çeşitli biyomedikal uygulamalarda, özellikle biyosensörler, gen iletimi ve ilaç taşıma sistemlerinde büyük bir potansiyel sunmaktadır. GO tabakaları, gen vektörlerini koruyarak DNA'nın stabilitesini artırmak için polietilenimin (PEI) ile kaplanmaktadır. Bu süreç, DNA'nın elektrostatik etkileşim ve kovalent bağlar yoluyla GO'ya bağlanmasını sağlamaktadır. Ayrıca, GO'nun ilaç iletiminde kullanımı dikkat çekicidir; küçük moleküllü ilaçlarda kullanılan GO, hedefe yönelik ilaç taşıma sistemlerinde başarılı sonuçlar göstermiştir. Bu özellikler, GO'nun modern tıpta çok yönlü bir araç olarak kullanılma potansiyelini göstermektedir.

GO aynı zamanda membran uygulamalarında da kullanılmakta olup; özellikle gaz ayırma, su arıtma ve moleküler filtrasyon gibi uygulamaların da gözdesi olmuştur. GO membranları, atomik düzeyde ince bir yapıya sahip olduklarından, çok küçük molekülleri geçirebilirken daha büyük molekülleri engelleme kapasitesi özelliğini barındırmaktadır. Örneğin, GO membranlarından su buharı geçebilmekte olup, etanol ve diğer alkoller bu membranlardan geçememektedir. GO membranları, suyun içerisindeki zararlı maddeleri, partikülleri ve kirleticileri etkili bir şekilde filtreleyerek, suyun içerisindeki zararlı maddeleri, partikülleri ve kirleticilerin giderilmesini sağlamaktadır [50].

TABAKALI ÇİFT HİDROKSİTLER

2.1 Tabakalı Çift Hidroksitler (LDH)

Tabakalı çift hidroksitler, genellikle bir metalin hidroksit katmanları arasına başka bir metalin katyonlarının yerleştiği yapıları ifade etmektedir [51]. Kil mineralleri, benzersiz özellikleri ve çok yönlülükleri sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Günümüzde yüz milyonlarca ton kil minerali, seramik üretimi, yapı malzemeleri, kağıt kaplamaları ve dolguları, sondaj çamurları, döküm kalıpları ve ilaçlar gibi geleneksel uygulamaların yanı sıra, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak adsorbanlar, katalizörler, katalizör destekleri ve iyon değiştiriciler gibi ileri teknolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır. Kil mineralleri genel olarak katyonik (kil mineralleri) ve anyonik killer (LDH) olarak iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Negatif yüklü alümina-silikat katmanları içeren katyonik killer doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Bu yapılar, yük dengesini sağlamak için ara katman boşluklarında küçük katyonlar barındırmaktadır. Öte yandan anyonik killer, pozitif yüklü brusit tipi metal hidroksit katmanlarına sahiptir ve bu katmanlar dengeleyici anyonlar ile su molekülleri içermektedir. Anyonik killer doğada daha az bulunmasına rağmen laboratuvar ortamında veya endüstriyel ölçekte kolaylıkla sentezlenebilmektedirler. LDH'ler, hem doğal hem de sentetik olarak elde edilebilen ve hidrotalsit benzeri bileşikler (HTLC) olarak da bilinen bir anyonik kil sınıfına dahildirler. Bu malzemeler, katman katyonlarının çeşitlendirilebilmesi ve katmanlar arası anyonların serbestçe seçilebilmesi özellikleriyle dikkat çekmektedir.

LDH, ilk olarak 1840'lı yıllarda İsveç'te keşfedilmiş, 1915 yılında kimyasal formülü belirlenmiş, doğal oluşumlu malzemelerdir. Bu minerallerin sentezi, Alman bilim insanı W. Feitknecht tarafından gerçekleştirilmiş olup seyreltik metal çözeltilerinin bazlarla reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Feitknecht, bu malzemelere "tabakalı çift yapı" adını vermiştir. Günümüzde ise bu yapı, HTLC olarak da bilinmektedir.

Hidrotalsit, doğada genellikle yapraklı ve bükülmüş plaka biçiminde ya da lifsi kütleler halinde bulunan magnezyum ve alüminyum hidroksikarbonatlarından oluşan bir mineral sınıfıdır [51,52].

Yarı iletkenler kategorisindeki LDH tabanlı malzemeler, optik ve elektrokimyasal açıdan çekici özellikler sunmakla beraber kompozisyonel olarak özelleştirilebilen yapılarla dikkat çekmektedir. Bu materyaller, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve ayarlanabilir bant aralıklarına sahip olup katyon-anyon değişim süreçlerini sağlamaktadır. Ayrıca, suyun ayrışmasıyla H₂ ve O₂ üretiminin aktif hale gelmesi, indirgeme ve oksidasyon reaksiyonları için uygun ortamlar sağlamaktadır. LDH malzemelerinin tabakalı yapıları, farklı boyutlar, şekiller ve kristal morfolojilerle çeşitlendirilebilir ve kullanılan katyon ile anyon türlerine göre şekillendirilebilmektedir. Bu özellikler, yük transferini ve ayırma verimliliğini önemli ölçüde etkileyerek, fotokatalitik enerji dönüşüm verimliliğini belirlemektedir [51].

Grafen gibi karbon bazlı nanomalzemelerin ve LDH'lerin birleşmesi ile kusursuz sayılabilecek derecede mükemmel nanokompozitlerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bu iki birleşimin en önemli noktası, birbirlerinin birçok özelliğini tamamlayıcı olmasından kaynaklanmaktadır. Nanokompozitler fazla verim ve çok işlev özellikleri ile dikkat çekmiştir [53]. LDH'nin tercih edilmesi, geniş yüzey alanı, basit sentez yöntemi, ayarlanabilir yapı, yüksek kararlılık, ayarlanabilir yapı, yüzeylerde homojen pozitif yük dağılımı ve farklı şekillerdeki kompozitlerin sentezinde sağladığı çok çeşitlilik gibi avantajlar sunduğu için önemli olmaktadır [54].

2.2 LDH Özellikleri

2.2.1 Yapısal Özellikler

LDH'ler, kil minerallerine benzer şekilde fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemekte olup, bu malzemelerin dikkat çekici benzersiz özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

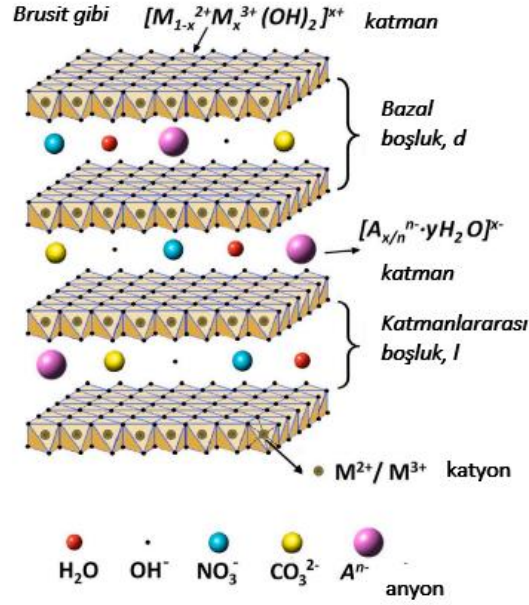
Yüksek özgül yüzey alanı: 100-300 m²/g arasında değişen geniş yüzey alanları, bu malzemeleri etkili adsorbanlar ve katalizör destekleri haline getirmektedir.

Bellek etkisi: LDH'lerin katmanlar arası yapılarını, yüksek sıcaklıklarda bozunsan bile yeniden oluşturabilme kabiliyeti, bu malzemelere termal stabilite açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır.

Anyon değişim kapasiteleri: LDH'ler, yapılarına bağlı olarak farklı anyonları seçici bir şekilde adsorbe etme ve değiş tokuş yapabilme yeteneğine sahiptirler. Bu özellik, çevresel uygulamalarda kirletici maddelerin giderilmesi için oldukça önem arz etmektedir.

Sinerjik etkiler: LDH'ler ile farklı metal katyonlarının kombinasyonu, malzemenin katalitik ve adsorpsiyon performansını artırarak sinerjik bir etki oluşturmaktadır.

LDH'lerin temel katman yapısı, genellikle $Mg(OH)_2$ yapısına dayanmakta olup, bu yapı küçük polarize edici katyonlar ile polarize edilebilir anyonların etkileşimlerine bağlı olmaktadır. Magnezyum iyonları, oktahedral benzeri bir düzen içinde hidroksit iyonları tarafından çevrelendiği bir yapıdan oluşmaktadır. Bu oktahedral birimler, hidroksit iyonlarının kenar paylaşımı yapmasıyla birbirine bağlanarak katmanlar boyunca sürekli bir yapı oluşturmaktadır. Bu düzlemsel katmanlar, belirli bir düzende üst üste istiflenerek üç boyutlu bir yapı meydana getirmektedir. Katmanlar arası boşlukta bulunan anyonlar ve su molekülleri, yapının kararlılığını ve iyon değişim kapasitesini artırmaktadır. Bu istiflenme düzeni, LDH'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkileyerek yüksek yüzey alanı, iyon değişim kabiliyeti ve termal kararlılık gibi özelliklere katkıda bulunmaktadır [52].



Şekil 2.1 LDH'lere ait genel kristal yapı [54]

Şekil 2.1'de yer alan LDH'in katmanlarındaki pozitif yük, LDH'lerde yer alan Mg katyonlarının +3 değerlikli metal katyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda oluşmaktadır.

LDH'ler $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{+x} [A^{-n}]_{x/n} \cdot yH_2O$ genel formülü ile tanımlanmaktadır. Bu formülde yer alan terimler; M^{+2} : İki değerlikli metal katyonları, M^{+3} : Üç değerlikli metal katyonları, A^{-n} : Katmanlar arası anyonları ve x: Üç değerlikli metal katyonlarının oranını temsil etmektedir [54].

LDH bileşikleri, yapılarında pozitif yüklü brusit minarelleri ve benzeri katmanlar ile bu katmanları dengeleyen anyonları içermektedir. LDH, yapısal olarak hidrotalsit mineraline benzemektedir ve bu nedenle "hidrotalsit benzeri bileşikler" olarak da ayrıca adlandırılmaktadır. Hidrotalsit bileşikleri ve benzeri bileşikler, anyonik killer olarak adlandırılan LDH'ler sınıfına girmektedir. Hidrotalsit ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) benzeri fazlar, brusit benzeri katmanlarda Al^{3+} ile Mg^{2+} iyonlarının izomorfik bir ikamesiyle oluşan Mg-Al bazlı LDH bileşikleri, bu yapı içerisinde ana tabakada pozitif yükler meydana getirmektedir. Ana tabakanın Mg/Al oranı değişkenlik gösterebilmektedir. Alüminyum yerine demir de kullanılabilen olup, katmanlar arası bölgede farklı anyonlar bulunabilmektedir. Ana tabakanın pozitif yükü, katmanlar arası bölgede bulunan anyonlar ve su ile dengelenmektedir [55].

Bu tanımlamalar sonucunda, LDH'lerin hem doğal hem de sentetik anyonik killerle benzerliğe sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. LDH'ler, iki boyutlu bir yapı oluşturan tek bir metal katyon katmanından meydana gelmektedir. Ara katmanlardaki konuk anyonları, elektriksel nötrlüğü sağlamak amacıyla elektrostatik çekim, hidrojen bağları ve iyonik bağlar aracılığıyla katman katyonlarına bağlanmaktadır. Bu katmanlar, üç boyutlu bir anyonik tabakalı bileşik oluşturacak şekilde üst üste yerleştirilmektedir [56]. Geleneksel yöntemlerle sentezlenen LDH'ler, genellikle hekzagonal şeklinde, metal hidroksit katmanlarına paralel şekilde gelişen bir yapıya sahip olmakla beraber, amorf karakterde güçlü hidrofilik özelliği barındırmaktadır. Bu yapıda, bitişik katmanlar birbirleriyle sıkı bir şekilde bağlanarak stabil bir yapı oluşturmaktadır.

Tabakalı malzemeler sınıfında olan LDH'lerin avantajı, geniş bir bileşim ve metal-anyon kombinasyonu yelpazesi ile dikkat çekmektedir. LDH'ler, yüksek yük yoğunluğu ile dikkat çekmekte ve bu özellik, metal katyonlarının oranına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Yapılarında iki değerlikli ve üç değerlikli metal katyonlar bulduklarından, bu katyonların oranı katmanların yük yoğunluğunu belirlemektedir. İki değerlikli/üç değerlikli katyon oranının azalması, daha yüksek yük yoğunluğu elde edilmesine olanak tanımaktadır [52]. LDH'ye ait yapı formülündeki M^{+2} ve M^{+3} katyonları ile anyonların dengelenmesi, bu malzemelerin farklı uygulamalarda kullanılmasını mümkün kılmaktadır [57].

2.2.2 Morfolojik Yapısı

LDH'lerin morfolojik özellikleri, yüzey alanı, parçacık boyutu ve gözenekliliği yapılarını doğru bir şekilde tanımlamak için kritik öneme sahiptir. LDH'lerin şekli ve morfolojisi, hazırlama koşulları ve yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir. Yapılan incelemelere göre, LDH'lerin yüzey alanı genellikle 50 ile 425 m²/g arasında değişmektedir. LDH'lerin tabakalı yapısı, belirli sıcaklık koşullarında kalsinasyon işlemine tabi tutulduğunda oksitlere ya da oksit karışımlarına dönüşmekte, bu da morfolojik değişikliklere yol açmaktadır. Ayrıca, hazırlanan LDH'lerin gözenekliliği, mikro gözeneklerden mezo gözenekli yapıya kadar geniş bir aralıkta değişmekte ve parçacık boyutları, bileşim ve kristalinite farklılıklarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [58].

2.2.3 Hafıza Etkisi

Hafıza etkisi, genellikle LDH'nin tabakalı yapısının yeniden düzenlenmesi ve belirli bir bileşiği veya iyonu daha önce taşıdığı bir durumda yeniden alması ile ilgili bir özellik olarak öne çıkmaktadır. Bu özellik, LDH'lerin belirli koşullarda önceki yapılarını "hatırlama" yeteneğine dayanmaktadır. Bu kabiliyet, çevre koşullarına (örneğin, pH, sıcaklık veya iyonik güç vb.) duyarlı olmayı içermektedir. LDH'ler çevresel değişikliklere göre adaptasyon göstermekte ve önceki yapı durumlarına geri dönebilmektedirler. LDH'lerin kullanım alanlarında da yer verildiği gibi, ilaç taşıma ve kontrollü salım sistemlerinde de hafıza etkisi iyi bir örnek olmaktadır. Hafıza etkisiyle, ilacın salımı belirli koşullarda kontrollü bir şekilde yapılabilmekte ve salım hızı önceden belirlenmiş bir akışa göre gerçekleşmektedir [59]. Ayrıca hafıza etkisi LDH'lerin geri dönüşüm potansiyelini artırarak çevre dostu bir çözüm sunmaktadır [57].

2.2.4 Termal Kararlılık

Nanomalzemelerin termal kararlılıkları, bu malzemelere ait diğer önemli özellikler arasında yer almaktadır. LDH'lerin termal davranışı genellikle kömür verimi (son sıcaklıktaki kalıntı kütlesi), termogravimetrik analiz (TGA), ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) gibi yöntemlerle incelenmektedir. LDH'lerin termal ayrışma süreçleri çoğunlukla iki ana kademe gerçekleşmektedir. İlk kademe, 170 °C'ye kadar olan sıcaklık aralığında fiziksel olarak adsorbe edilmiş su kaybedilmektedir. İkinci kademe ise 190-650 °C sıcaklık aralığında LDH'nin dehidroksilasyonu ve ara kat anyonlarının ayrışması gözlemlenmektedir. Bu termal ayrışma adımlarının sıcaklık aralıkları, kullanılan LDH türüne (katyonik metaller, anyonik ara katmanlar vb.), ısıtma hızına ve ortam atmosferine (N₂ veya O₂) bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, LDH'lerdeki organik ara katmanlar malzemenin termal kararlılığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir [58, 60].

2.2.5 Anyon ve Katyon Değiştirme Kapasitesi

LDH'lerin yüksek anyon değişim kapasiteleri çeşitli faktörlere bağlı olmaktadır. Bu faktörler, katyonik metal oranı, kullanılan anyonun katman yapısını stabilize etme yeteneği, hem katyonların hem de anyonların moleküler kütlesi, yapısal düzenleme, gözenek boyutu ve hacmi, kimyasal fonksiyonel grupların varlığı, ısıl kararlılık ve kullanılan kurutma yöntemleridir. Bu faktörlerin her biri, LDH'lerin iyon değişim

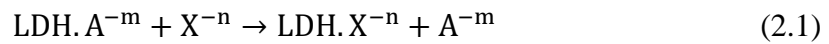
kapasitesini etkileyen kritik faktörlerdir ve bu sayede LDH'ler, çevresel uygulamalarda ve su arıtma süreçlerinde etkili birer malzeme haline gelmektedir.

LDH'lerde anyon değişim kapasitesi (AEC), yapıdaki pozitif yük dengesini sağlayan katmanlar arası boşluklardaki anyonlardan kaynaklandığı için birincil özellik olarak kabul edilmektedir. LDH'nin temel yapısındaki metal hidroksit katmanlarının pozitif yüklü olması nedeniyle bu pozitif yükü dengelemek için katmanlar arasında anyonlar bulunmaktadır. Bu katmanlar arasında yer alan anyonlar, dış ortamdan gelecek olan diğer anyonlarla kolayca değiştirilebilmektedir. Dolayısıyla LDH'lerde yapısal ve işlevsel temel özellik olarak AEC özelliği daha ön planda incelenmektedir.

Katyon değişim kapasitesi (CEC) ise yüzey özelliklerine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Özellikle çevresel uygulamalar ve kataliz süreçlerinde ön plana çıkmaktadır. Katyon değişim kapasitesi ise genellikle yüzey etkileşimlerine dayalı olduğundan ikincil bir özellik olarak değerlendirilmektedir. Ancak, spesifik uygulamalarda (örneğin, ağır metal iyonlarının giderimi veya katalizör olarak kullanımı) katyon değişim kapasitesi önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, Pb^{2+} , Cd^{2+} gibi ağır metal katyonları ile yüzeyde değişim reaksiyonlarına girebildiğinden LDH'e ait önemli bir özellik olarak yer almaktadır [58, 61].

İyon değişim sürecinde kolaylıkla yer değiştirebilen anyon molekülleri en çok tercih edilenler olarak şu şekilde sıralanmaktadır: $NO_3^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < SO_4^{2-} < CO_3^{2-}$.

Yukarıdaki sıralamada da belirtildiği gibi NO_3^- anyonu CO_3^{2-} gibi güçlü bir anyon ile kolaylıkla yer değişimi yapabilmektedir. Bu anyonların değişim prosedürü aşağıdaki denklemde gösterilmiştir:



Bu denklemde m ve n, negatif yükü belirtmekte olup A ve X sırayla reaksiyonda yer alan anyon ve ilgili anyonla değişecek anyonu temsil etmektedir [58].

Dexin ve ark. yaptığı bir çalışmada, LDH, iyon değişim malzemesi olarak, atık sularından fosfatı etkili bir şekilde uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Bu süreç, LDH katmanları arasındaki iyon değişimi ile gerçekleşmektedir. Yapısal düzenlemenin bu özellik üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu fark edilmiştir. Bu çalışmada,

farklı yapısal düzenlemelere sahip iki tür LDH (O-LDH ve F-LDH) hazırlanmış olup, iyon değişim özellikleri ve kapasiteleri incelenmiştir. O-LDH'nin eğik ve düzensiz bir istifleme yapısı gözlemlenirken, F-LDH'nin paralel olarak düzenlendiği gözlemlenmiştir. O-LDH'nin düzensiz yapısı, iyon değişim süreçlerini hızlandırırken, yapısındaki ek iyon taşıma kanallarının bu süreci daha da verimli hale getirdiği saptanmıştır. İlgili çalışma sonucunda, O-LDH'nin daha büyük gözenek boyutları ve hacimleri oluşturduğunu, bunun da fosfat yakalama kapasitesini ve kinetik hızını F-LDH'ye göre daha yüksek tuttuğunu göstermektedir [62].

2.3 LDH Kullanım Alanları

Son araştırmalar, karbon bazlı LDH nanokompozitlerin oldukça geniş bir kullanım alanının olduğunu göstermektedir. Etkili adsorban ve fotokatalizör olarak kullanımlarının yanı sıra özel uygulamalarda, verimli enerji depolama çözümlerinde ve yüksek hassasiyetli sensör uygulamalarında da potansiyel kullanım alanları mevcuttur [53]. LDH'lerin modifikasyonu ile mekanik, ilaç, optik, elektrik, biyolojik ve adsorpsiyon gibi birçok alanda da kullanım alanı gittikçe artmakta ve iyileştirmektedir [58].

LDH'lerin yüksek yüzey alanları ve iyi disperse olma yetenekleri, onları nanoteknoloji ve malzeme bilimi alanında cazip hale getirmektedir. Malzeme biliminde polimerlere katkı malzemesi olarak eklenerek polimer/LDH kompozitler oluşturulmaktadır. Örneğin, su tutma ve depolama özelliği gösteren hidrotalsit mineral tabakasına sahip parçacıklar, elde edilen kompozit ile birleştirildiğinde alev geciktirici veya bariyer etkisinin sağlanması gibi gelişmiş ve istenen performansları gösterebilmektedir.

LDH'ler, yapısal özellikleri sayesinde katalizör uygulama alanında da ilgi çekmektedirler. Pozitif yüklü dış yüzeyleri ve ara katman anyonları, LDH'leri etkili birer elektron adsorbanı haline getirmektedir. Bu özellikleri, katalizörlerden, iyon değişim malzemelerine kadar geniş bir yelpazede kullanım imkanı sunmaktadır. Özellikle çevresel sorunların önüne geçilebilmesi adına, heterojen katalizörler, katalizör destekleri ve katalizör öncülleri olarak da tercih edilmektedirler [57, 59].

LDH'ler, brusite benzer katmanlar arasına yerleştirilebilen çeşitli moleküllerle etkileşime girebilen bileşikler olduğundan, tıp ve eczacılık sektöründe de aktif bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu alanda kullanımı temel olarak üç özelliğe dayandırılmaktadır. LDH kullanımı ile ilaçtaki çözünürlük artmakta ve ilacın kontrollü bir şekilde salım kapasitesi iyileştirilmektedir. LDH'ler, ilaçların kimyasal yapılarında veya farmakolojik etkilerinde değişiklik yapmadan çözünürlüğünü artırarak bu ilaçların etkinliğini artırabilmektedir. İlaç-LDH komplekslerinin su içeren çözeltilerde süspanse edilmesi genellikle iki aşamalı bir salım süreci göstermektedir. İlk aşama hızlı bir salım iken, ikinci aşama daha yavaş ve genellikle ortamın anyonlarıyla gerçekteşen iyon değişimi ile ilişkilendirilmektedir [59]. LDH'lerin farmasötik alandaki uygulamaları, en önemli olarak, asit dengeleme ve anyon değişim özelliklerini sağlamasından kaynaklanmaktadır. LDH türevli antiasitler ve antipeptik ilaçlar, bu malzemelerin farmasötik alanındaki kullanımına örnek olmaktadır. Toz halindeki LDH'ler, biyoyumlulukları ve düşük toksisite seviyeleri ile genler ve ilaçlar için etkili bir taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. MgAl-LDH kompozitleri, ilaç bileşenlerinin yanı sıra gen ve ilaçların hücrelere iletilmesinde nanotaşıyıcı olarak da önemli bir rol oynamaktadır [52].

LDH'ler, su ortamındaki kirleticilerin giderilmesinde umut verici malzemeler olarak tanımlanmış olup, kendisine olan ilgi günden güne artmaktadır. LDH'lerin yapısal özellikleri, onları hem katyonik hem de anyonik kirleticileri adsorbe etme yeteneğine sahip çift elektronik adsorbanlar haline getirmektedir. Ortalama parçacık çapları ve yapısal bileşimleri sayesinde LDH'ler, su arıtımında etkin bir şekilde kullanılabilirler. LDH'lerin spesifik yüzey alanları, aktif karbon gibi diğer adsorbentlerden genellikle daha düşük olsa da bu malzemelerin sağladığı iyon değişimi ve elektrostatik çekim mekanizmaları onları etkili kılmaktadır. LDH'ler, bahsedildiği üzere su kirliliği ile mücadelede önemli bir rol oynamakta ve çeşitli kirleticilerin etkin bir şekilde giderilmesine olanak tanımaktadırlar. Bu özellikler, onları hem bilimsel araştırmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda cazip hale getirmektedir [57].

2.4 Modifiye Edilmiş LDH/Polimer Nanokompozitler

Yapılan son araştırmalarda, modifiye edilmiş LDH'ler ve gümüş nanopartiküller ile hibridize edilmiş LDH'ler, birçok değişik bakteri çeşidine karşı antibakteriyel ajan

olarak kullanımları araştırılmaktadır. Yapılan incelemeler sonucunda, gümüş nanopartiküllerin LDH'lerin yüzeyinde homojen bir şekilde dağılması, gümüş bant aralığının küçülmesi ve LDH'lerin hem gümüş nanopartiküllerle hem de bakteri hücre duvarlarıyla olumlu etkileşimleri gibi çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Antibakteriyel uygulama alanında, geçmiş son on yıl içinde modifiye edilmiş LDH'lerin önemi belirtilmiştir [58].

Yadollahi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise LDH'lerin ara katmanına karboksimetil selüloz (CMC) yerleştirilmiştir. Ag/CMC-LDH nanopartiküllerinin antibakteriyel aktivitesi 30 günü aşkın bir süre boyunca stabil kalmıştır. Hazırlanan nanopartikül, S. Aureus ve E. Coli bakterilerine karşı muhteşem bir antibakteriyel performans gözlenmiştir [63].

Zang ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada ise alev geciktiricilik denemesi için iki çeşit LDH birleştirilmesi ile NiCo-LDH ve MgAl-LDH hibriti oluşturulmuştur. Aynı zamanda bir MOF adı verilen metal-organik kafes ve ZIF-67 kullanılmıştır. Elde edilen MgAl@NiCo hibritinin ağırlıkça %2,5 kadarı epoksi reçinesinin alevlenmesini %66,7 oranında azalttığı görülmüştür [64].

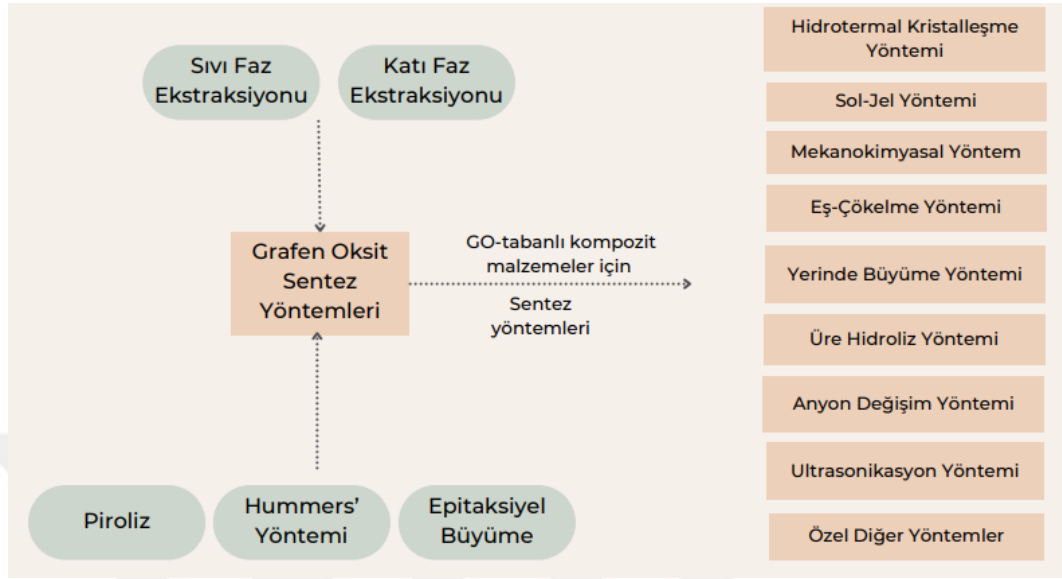
Modifiye edilmiş LDH'ler, zehirli metal iyonları, boya, CO₂ ve organik kirleticiler gibi kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorban olarak da kullanılmaktadır. Yapısal özellikler kısmında da belirtildiği gibi katyonik katmanlara sahip LDH'ler anyonik yapıya sahip moleküllerle hızlıca etkileşim sağlayabilirler. Böylece istenmeyen veya zehirli anyonik moleküller, LDH'deki katmanların değiştirilebilir özelliği sayesinde ayarlanarak yer değişimi sağlayabilmektedirler. Modifiye edilmiş LDH'lerde ne kadar çok OH⁻ grubu bulunur ise kirleticilerle etkileşim o kadar fazla olmaktadır [58].

2.5 LDH Sentez Yöntemleri

Farklı uygulama ihtiyaçlarına uygun LDH'ler üretmek için çeşitli sentez yöntemleri bulunmaktadır. Üretim yöntemleri, LDH'nin uygulama alanına (örneğin, katalizör, adsorban, biyomalzeme) ve üretilmesi istenen LDH özelliklere (örneğin, morfoloji, kristal yapı, yüzey alanı) göre seçilmektedir.

Saf LDH'lerin üretiminde başvurulan üç ana yöntem, üre hidrolizi, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemiyken; LDH-hibritlerinin veya kompozitlerinin

sentezinde ise çoğunlukla kullanılan yöntemler, anyon değişimi ve birlikte çöktürme yöntemleri olarak karşımıza çıkmaktadır [54]. LDH-kompozitlerine ait üretim yöntemlerine Şekil 2.2’de değinilmektedir.



Şekil 2.2 GO ve GO tabanlı kompozit malzemelere ait sentez yöntemlerine ait akış şeması [58, 65]

2.5.1 Üre Hidroliz Yöntemi

Üre, kolay hidroliz imkanı sunmakta ve suda iyi çözünmesi ile LDH üretiminde dikkat çekici bir ajan olarak kullanılmaktadır. Üre hidroliz yöntemi, karbonatlı bir yapıya sahip ara katmanı içeren LDH üretimi için kullanılmaktadır. İlgili üretim yönteminde üre çökeltme maddesi olarak kullanılır ve üretim sonunda termal ayrışma ile ayrılarak bol kristalli LDH üretimi gerçekleştirilmektedir. Kristalli LDH üretmek için sıcaklığın kontrolü oldukça önemlidir. Karbonat formunda bulunan bu kristalli yapı oldukça kararlıdır; ancak, karbonat iyonlarının daha kolay yer değiştirilebilen anyonlarla değiştirilmesi için ek bir adım gerekmektedir. Yüksek bazik ortamda çözünürlüğü artan karbonat anyonları, LDH tabakaları arasında daha kolay yer değiştirebilmektedir. Bu sebeple çok zayıf bir Bronsted bazı ($pK_b = 13.8$) olan üre tercih edilebilmektedir. Üre hidroliz yöntemiyle kristalli LDH sentezlerken, ürenin yüksek baz değerinde çözünmesi de ayrıca önemli bir faktördür. Bu nedenle, üre hidroliz yönteminde pH kontrolünün yapılması özellikle karbonat içeren LDH'lerin sentezi açısından kritik bir parametredir. Hidroliz oranı, LDH'nin aşırı doygunluğa ulaşmasına neden olan reaksiyon sıcaklığının kontrolü ile kolaylıkla ayarlanabilmektedir [58, 66]. Grover ve ekibi üre hidroliz yöntemi ile

Zn/Al-LDH üretimi gerçekleştirmişlerdir. Bunun için üre karışımını, $ZnCl_2$, $AlCl_3$ ve damıtılmış suya ekleyerek 100 °C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmışlardır. Elde edilen LDH'ı, damıtılmış su ve etanol ile yıkayarak toplayıp kurutmuşlardır [67].

2.5.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi

LDH sentezi bu yöntemde direkt sentez ile elde edilmekte olup, kullanılan en geleneksel ve uygun maliyetli yöntem olarak bilinmektedir. Birlikte çöktürme yöntemi, iki değerlikli ve üç değerlikli metal tuzlarının çözeltilerinin belirli oranlarda su ve baz içeren bir reaktörde, karıştırılmasıyla gerçekleştirilmektedir [58]. Aynı zamanda pH değerini artırmak için kuvvetli bir karıştırma işlemi gerçekleştirilerek alkali bir çözelti eklenmektedir. Eklenecek olan pH, ilgili her iki metal tuzunun eş zamanlı olarak çökmesi için gereken değer biraz üzerinde tutulmaktadır. Ancak daha yüksek pH değerleri, LDH'nin yüzeyinde veya ara katmanında belirli bir miktar hidroksit karşı iyon olarak dahil edilmesine neden olabilmektedir. Bu işlem, iki değerlikli ve üç değerlikli metal tuzlarını içeren LDH'nin birlikte çöktürülmesini sağlamaktadır. Yaşlandırma yani karışımın uzun süre ile tutulmasıyla daha iyi kristalleşmiş bir LDH yapısı elde edilmektedir. Elde edilen nihai çökelti, süzme işlemiyle elde edilip, distile suyla yıkanarak, bir gece boyunca fırında kurutulmaktadır [54, 68].

Bu çöktürme yöntemi, farklı anyon ve katyon kombinasyonlarına sahip LDH'lerin doğrudan ve kontrollü bir şekilde hazırlanmasına imkan tanımaktadır. Bu yaklaşım, malzemenin kompozisyonunu ve özelliklerini tasarlamak için oldukça esnek bir yöntem olarak bilinmektedir. LDH'lerin sentezi için yaygın olarak kullanılan üç çeşit birlikte çöktürme yöntemleri aşağıda verilmektedir.

Titrasyonla Birlikte Çöktürme: Bu yöntem, metal çözeltilerinin (M(II) ve M(III) katyonları) ve çözeltiliye ilave edilen bazik bir titrant (örneğin, NaOH veya NH_4OH gibi) yardımıyla kontrollü bir şekilde çöktürülmesini içermektedir. Metal tuzu çözeltisi, yalnızca LDH yapısına uygun katıların değil, aynı zamanda LDH'lerin çökmesinden önce daha düşük çözünürlüğe sahip metal hidroksitlerin de oluşumuna yol açan bir bazik çözeltiye titrasyonla eklenmektedir. Bu durum, aynı zamanda istenmeyen diğer katı fazların oluşumuna neden olabilmektedir.

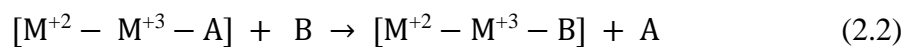
Düşük Doygunluk Noktasında Birlikte Çöktürme: İlgili yöntem, bir çözelti içerisindeki çözücünün, belirli bir çözünen maddeyi çözebileceği maksimum miktara (doyma noktasına) çok yakın veya biraz üzerinde olduğu durumda birlikte çökelmenin gerçekleşmesini ifade etmektedir.

60–80°C sıcaklık aralığında ve sabit pH koşullarında birlikte çöktürme yöntemi, M(II) ve M(III) tuzlarının belirli bir orandaki karışım ve baz çözeltilerinin azar azar birbirlerine katılması ile gerçekleştirilmektedir. Homojen bir faz elde etmek için ekleme hızının dikkatlice kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu koşullar, sabit pH seviyesindeyken, malzemenin yüksek kristallikte elde edilmesi için bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadırlar.

Yüksek Doygunluk Noktası ile Birlikte Çöktürme: Metal iyonları karışımını içeren bir çözelti hızlıca bazik bir çözeltiliye eklenmektedir. Ardından hızlı bir karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Bu süreç, genellikle düşük kristalin yapıya veya amorf yapıya sahip olan LDH'lerin oluşumuna yol açmaktadır. Oluşan çökeltiler, yüzeyde adsorbe olmuş iyonları uzaklaştırmak amacıyla saf su ile yıkanmaktadır. Ardından 120°C'ye kadar olan sıcaklıklarda kurutulmaktadır. Bu yöntem, hızlı ve etkili bir süreç sunmasına rağmen, ürün kristalliği genellikle sınırlı olmaktadır [52].

2.5.3 Anyon Değişim Yöntemi

LDH'lerin hazırlanması için kullanılan ve dolaylı bir yöntem olarak bilinen anyon değiştirme methodu, LDH'ye ait ara katman bölgesini istenen anyonlarla (organik veya inorganik) yapılandırmak için kullanılan bir yöntem olarak tercih edilmektedir. Daha önceden sentezi gerçekleştirilmiş LDH'ler veya LDH öncüleri çok miktarda anyon içeren bir çözelti varlığında birbirleriyle karıştırılmaktadır. Karbonat ara katmanının oluşumunun engellenmesi için inert bir atmosferde azot veya argon ortamında işlem gerçekleştirilir. Yapılan işlem, hidroksil katmanlarının kırılmasının engellenmesi için yüksek sıcaklıkta ve $\text{pH} \geq 4$ 'te gerçekleştirilmelidir. İlgili çözeltilerde meydana gelecek iyon değişimlerine ait reaksiyon aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [54, 69]:



2.5.4 Sol-Jel Yöntemi

İlgili metod adını fiziksel özelliklerinden almış olup düşük bütçe gerektiren ve çevre dostu bir yöntem sunmaktadır. Metalik bir öncü ile hidroliz sonucu sol elde edilir ve solün kısmi yoğunlaştırılması ile jel kısmı elde edilmektedir. İşlemden gerçekleştirilen hidroliz ve yoğunlaşma oranları hazırlanan LDH'lerin fiziksel davranışına etki edebilmektedir. Metalik öncü olarak çoğunlukla inorganik tuzlar, asetatlar, metalik alkoksitler ve asetilasetonatlar kullanılmaktadır.

Elde edilen LDH, özel gözenek boyutu, geniş yüzey alanı ve yüksek saflık sunmaktadır. Bu yöntemle elde edilen LDH'ler genellikle yüksek özgül yüzey alanı, saflık ve homojenlik göstermekte; ayrıca yüksek verimlilik, düşük sıcaklık ve basitlik gibi avantajlar sunmaktadır [58].

Chubar ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, sol-jel yöntemi ile LDH üretilmiştir. Üretimi alkoksit içeren ve içermeyen olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirmiştir. Alkoksit içermeyen yöntemle elde edilen LDH, yüzeyinde bol miktarda hidroksil grubu ve hareketli ara katman iyonlarıyla reaktif bir yapı sergilemiştir. Elde edilen LDH, birlikte çöktürme yöntemine göre %10-25 daha büyük bir özgül yüzey alanı sergilemiştir [70].

2.5.5 Hidrotermal Kristalleşme

Bu yöntemde, LDH yapısının oluşturulmasında Al^{+3} katyonları, metal substrattan elde edilen metal katyonlarıyla kristalleşme için kaynak olarak kullanılmaktadır. Hidrotermal yöntem, üretilen LDH kaplamasının kristal yapısını etkileyen çeşitli parametreler içermektedir. İyi kristalleşmiş LDH'leri elde etmek için sentez faktörlerinin geliştirilmesi önemli bir yere sahiptir. Zaman ve sıcaklık gibi faktörlerin, hidrotermal işlemin temel sentez parametreleri üzerindeki etkileri birçok araştırmada değerlendirilmiştir. Özellikle, LDH'ye ait koruma işlevinin artırılması amacı ile gerçekleştirilen bu yöntem, kimyasal bağların LDH kaplamasının substrata daha iyi yapışmasını sağladığı için tercih edilmektedir [58, 71].

2.5.6 In-situ (Yerinde) Yöntemi

LDH üretiminde kullanılan in-situ yöntemi, adından da anlaşılacağı üzere; malzemenin üretildiği ortamda, doğrudan yerinde ve genellikle reaksiyon sırasında LDH'nin oluşumunu sağlayan bir sentez yöntemidir. Bu yöntemde, LDH

bileşenlerinin (genellikle metal tuzları veya hidroksitleri) reaksiyona girmesi için uygun koşullar (örneğin, pH, sıcaklık) sağlanır ve bu süreç sırasında LDH yapısı doğrudan oluşturulmaktadır.

Chen ve arkadaşları tek adımlı in situ yöntemini kullanarak GO/MgAl-LDH'leri üretilen korozyon koruması için mikro ark oksidasyon kaplaması üzerine kullanımını incelemiştir. Önceden yapılan çalışmalar incelendiğinde, LDH'nin metal yüzeylerde büyümesini sağlamak için genellikle birlikte çöktürme yönteminin kullanıldığı gözlemlenmiştir. Ancak bu yöntemde alt tabaka ile kaplama arasında zayıf yapışma kuvveti oluşmaktadır. Ek olarak birlikte çöktürme yöntemi zaman alıcı ve karmaşık olup fazla atık üretimine ve düşük kristalliteye neden olmaktadır. Bu sebeple, LDH kaplamaları doğrudan metal alt tabakaları üzerinde uygulanacak ise in-situ metodu tercih edilmektedir. Çünkü kaplamaların mekanik özellikleri ile alt tabakaya yapışma gücünü diğer yöntemlere göre belirgin şekilde artırabilen yöntemin in-situ yöntemi olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmayla elde edilen kaplamanın yüzey morfolojisi ve yapısının, etkili bir korozyon direnci sağladığı tespit edilmiştir [72].

2.5.7 Mekanokimyasal Yöntem (MSC)

Benzersiz element kombinasyonlarına sahip çok yönlü bir sentez yöntemi olup, reaktanların öğütülmesinin ardından yıkama ve kurutma adımlarını içerdiğinden basit bir proses olarak kabul edilmektedir. Hammaddeler, ıslak, kuru veya macun şeklinde öğütülerek işlenebileceğinden, ıslak veya kuru öğütme teknikleriyle yapılan çeşitli çalışmalarda birçok kombinasyonlar olduğu gözlemlenmektedir. Öğütme tekniğinin, LDH sentezindeki etkisinin büyük olduğu kabul edilmektedir [73].

MCS ile katı faz reaksiyonlarıyla LDH'nin oluşturulma sürecini içermektedir. Üretilen LDH'ye ait başlangıç reaktiflerin bileşim oranı, sentez koşulları ve karışımdaki suyun miktarı önemli bir etkiye sahiptir. Genellikle 30-60 dakika arasında sentez tamamlanmakta ve mekanik aktivasyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu süreçte, başlangıç reaktifi (genellikle metal oksitler veya hidroksitler) bir araya getirilir ve mekanik karıştırma veya öğütme ile reaksiyon hızı artırılmaktadır. Bu yöntem, özellikle katalizörler, ilaç taşıma sistemleri ve çevre dostu malzemelerin üretimi gibi birçok uygulama için önemli sayılmaktadır.

Literatürde, MCS ile üretilen LDH'ler üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. LDH üretimi için yaygın olarak kullanılan geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında, MCS yönteminin daha basit bir işlem yeteneği, yüksek verim, düşük kirlilik ve düşük maliyet sağladığı gözlenmiştir. Ayrıca büyük ölçekli üretim açısından da belirgin avantajlar sağlamaktadır [74].

Stepanova ve arkadaşları, farklı anyonlar ile MgAl-LDH ve LiAl-LDH'nin mekanokimyasal yolla sentezini gerçekleştirmişlerdir. Üretilen LDH'lerden elde edilen karışık oksitlere ait yapısal, dokusal ve kimyasal özellikler incelenmiştir. Sonuçlar, mekanokimyasal sentezle hazırlanan LDH bazlı karışık oksitlerin yüksek özgül yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olduğunu göstermiştir [75].

2.5.8 Rehidrasyon Yöntemi

Bu yöntemde, LDH'lerin "hafıza etkisi" olarak bilinen özelliklerinden faydalanılarak 500–800°C arasında kalsinasyon (ısıtma) işleminden sonra yeniden hidrasyon yoluyla eski yapılarına geri dönmeleri sağlanmaktadır. Bu benzersiz özellik, istenilen inorganik ve organik anyonların LDH yapısına dahil edilmesini sağlamak için etkili bir sentez yöntemi sunmaktadır [52].

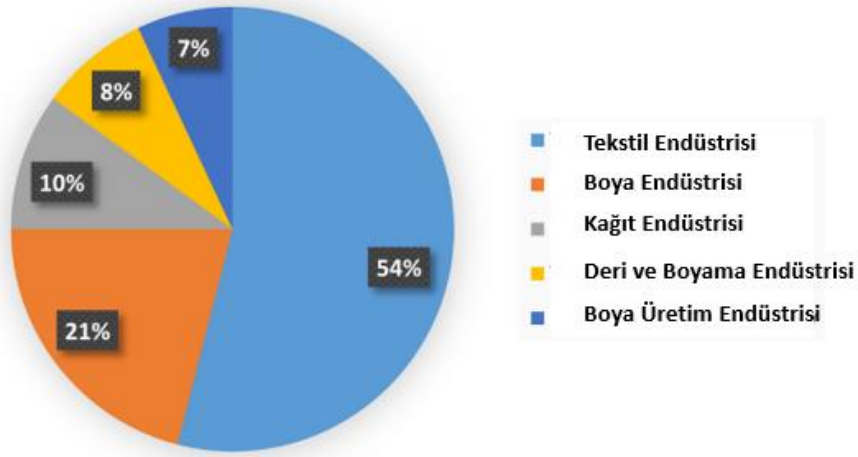
3.1 Boya ve Tekstil Endüstrisindeki Boyalar

Boylar; sentetik ve doğal olarak bulunan, kimyasal yapıları sayesinde renk çeşitliliğini sağlayan, özellikle estetik açıdan renklendirmeyi sağlayan bileşikler olarak tanımlanmaktadır [76].

Kromofor ve oksokrom gruplarına sahip ve benzen halkasına bağlı olan bir kimyasal olarak tanımlanan boya, genellikle tekstil elyaflarına renk vermek amacıyla kullanılmaktadır. Boyadaki kromofor grubu renklendirmeden, oksokrom grubu da bağlanabilme yeteneğinden sorumlu olmaktadır [77].

Boylar, hazırlanan ve işlenen düşük konsantrasyonlarda dahi toksik olup, karmaşık bir kimyasal yapıya sahip olduklarından dolayı da doğada yok olmaya karşı oldukça kararlı bir yapı sunmaktadırlar. Boyar madde içeren sıvılar; belirli nöbetler, nefes alma zorluğu, yorgunluk, cilt bozuklukları, ishal, eklem ağrıları ve kanser gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedirler.

Boyar maddelerin kullanıldığı birçok sektör varken aşağıdaki grafikte de görüleceği üzere en çok kullanım alanının tekstil endüstrisine ait olduğu belirtilmiştir.



Şekil 3.1 Boya atığına sebep olan endüstri yüzdeleri [76]

Sentetik boyaların dünya genelinde %54 oranında kullanıldığı tekstil endüstrisi, boyaların kumaşa yeteri kadar bağlanamaması ile beraber önemli miktarda toprağı, su floralarını ve su kütlelerini kirlettiğı gözlenmiştir. İlgili endüstrideki tekstil boyalarının arıtılmadan ve direkt olarak su ortamına salınması; insan sağlığı, doğal su kaynakları ve besin zincirine etki edecek organizmaları yüksek toksisite ve kanserojenik potansiyelleri ile tehlikeye atmaktadır.

Tekstil boyalarının renklendirilmesinde kullanılan pigmentlerin içeriğinde; aromatik bileşikler, civa, krom, kurşun, arsenik, kadmiyum gibi ağır metaller ile toksik kimyasallar bulunmaktadır. Bu kimyasallar, suya ve toprağına geçtiğinde canlı organizmalar için ciddi riskler oluşturmaktadır [78]. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların neden olduğu toksisite, akut ve kronik olarak iki başlıkta incelenmektedir. Akut toksisite ile insan sağlığını etkileyen sorunlar daha geçicidir ve inhalasyon ile yutma gibi sorunlara yol açmaktadırlar. Kronik toksisite (genotoksisite) ise insan sağlığını uzun süreli olarak etkilemekte olup kimyasal reaksiyonlar yüzünden DNA yapısına zarar verebilmektedir [76].

3.2 Boya Giderilme Yöntemleri

Son yıllarda boyaların atık sulardan giderimi üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Endüstriyel atıklarda bulunan organik boyaların gideriminde kullanılan yöntemler biyolojik, fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler olarak dört ana başlıkta incelenmektedir. Biyolojik yöntem ile boyar maddenin

artılması işleminde renk giderimi için canlı bir organizma kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemle boyar madde gideriminin sağlanmasında canlı varlıklara ihtiyaç duyulmadığından, bu yöntem diğer yöntemlere nazaran daha güvenli kabul edilmektedir. Bu yöntem basit olup proses boyunca çok az miktarda kimyasal madde kullanılmaktadır [80].

Atık sulardan boyar madde gideriminde günümüzde kullanılan en yaygın yöntemler: sedimantasyon, filtrasyon, koagülasyon, oksidasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyondur. Bunlardan özellikle adsorpsiyon teknolojisi, düşük maliyeti, yüksek verimliliği, basitliği, kolay uygulanabilirliği ve toksik maddelere karşı duyarsız olması gibi avantajları nedeniyle boya giderme işlemlerinde en etkili ve en çok tercih edilen yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır [79]. Atık sulardan boya giderimi için kullanılan yöntemlere ait avantaj ve dezavantajlar Tablo 3.1'de listelenmiştir. Her bir yöntemin farklı koşullar ve atık su türlerine göre kullanım üstünlüğü değişebilir, bu yüzden seçilecek yöntem suyun özelliklerine ve giderilmesi gereken boyar maddenin türüne bağlı olarak değişmektedir.

Tablo 3.1 Boyar madde gideriminde kullanılan yöntemlere ait avantaj ve dezavantajlar [81]

Yöntemler	Avantajlar	Dezavantajlar
İleri Oksidasyon Prosesi	Ortama bağlı basınç ve sıcaklık ile boyalar parçalanmaktadır. Organik kirleticiler, oksijen ile reaksiyona girerek daha basit bileşiklere, özellikle CO ₂ ve H ₂ O'ya dönüşmektedir.	Değişkenlik gösterebilen bir metod değildir. Bakım ve işletme maliyeti oldukça fazladır.
Kimyasal Çökelme	Organik kirleticileri önemli ölçüde azaltmaktadır. Uygun maliyetli ve basittir. Metod uygulaması kolaylık sağlamaktadır.	İşlem sonunda atık çamur oluşmaktadır. Fazlaca kimyasal madde içermektedir.
İyon Değişimi	Boyaya ait renk oldukça etkili bir şekilde giderilmektedir. Proses sonunda atık çamur oluşmamaktadır. Hızlı gerçekleştirilebilen bir yöntemdir.	Her boya çeşidi için etkili değildir. Reaksiyona ait verim pH'a karşı oldukça hassastır. Tekrardan kullanımı maliyetlidir.

Tablo 3.1 Boyar madde gideriminde kullanılan yöntemlere ait avantaj ve dezavantajlar (devamı) [81]

Elektrokimyasal	<p>Kimyasal ihtiyacı barındırmamaktadır.</p> <p>Hızlı işlem imkanı sunmaktadır.</p> <p>Çözünmeyen ve çözünen boyalar için uygun bir yöntemdir.</p>	<p>Yüksek bakım ve elektrik maliyeti oluşturmaktadır.</p> <p>Atık çamur oluşumu gerçekleşmektedir.</p> <p>Dolaylı oksidasyon sebebiyle ağır metaller ve klorlu organikler yüzünden kirlilik oluşmaktadır.</p>
Oksidasyon	<p>Boyaların tamamını parçalamaktadır.</p> <p>Gerçekleşen reaksiyon kısa sürmektedir.</p>	<p>Yüksek maliyetli bir prosestir.</p> <p>Katalizör kullanımına ihtiyaç vardır.</p> <p>pH'ın ayarlanması gerekmektedir.</p>
Ozonlama	<p>Mikroplardan arındırmayı etkili bir şekilde gerçekleştirmektedir.</p> <p>Hızlı ve kolay ekipman kullanımı içermektedir.</p>	<p>Yüksek maliyetli bir prosestir.</p> <p>Toksik ara ürünler ve yan ürünler oluşmaktadır.</p> <p>Atık suya ait pH özenle korunmalıdır.</p>
Hidrojen Peroksit	<p>Suda çözünmeyen boyaların renk giderimi sağlanmaktadır.</p> <p>Organik kirleticileri önemli ölçüde azaltmaktadır.</p> <p>Toksik olan yan ürün yoktur.</p>	<p>Reaksiyon süresi uzundur.</p> <p>Prosesin gerçekleşmesi için fazla alan gerekmektedir.</p> <p>Yüksek maliyetli bir prosestir.</p>
Koagülasyon ve Flokülasyon	<p>Fizikokimyasal yöntem sınıfına giren ve boyaların giderilmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir.</p> <p>Etkili, kolay kullanımı olan ve tam renk giderimi sağlayan bir yöntemdir.</p>	<p>Proseste kullanılan pahalı kimyasalların geri dönüşümü mümkün değildir.</p> <p>Genellikle suda çözünen boyalar için uygun bulunmamaktadır.</p> <p>Katı atıkların ve çamurun oluşumu gözlemlenmektedir.</p>
Nanofiltrasyon ve Ultrafiltrasyon	<p>Tüm boyaların giderilmesinde kullanılan bir yöntemdir.</p>	<p>Yüksek miktarda enerji tüketimi ve membran maliyeti oluşmaktadır.</p> <p>Çamur oluşumu gerçekleşmektedir.</p>
Ters Ozmoz	<p>Tuz ve renk giderimi için uygun bir yöntemdir.</p> <p>İyi saflıkta su elde edilmektedir.</p>	<p>Yüksek maliyetli bir prosestir.</p> <p>Sık bir şekilde membran tıkanıklığı olmaktadır.</p>

Tablo 3.1 Boyar madde gideriminde kullanılan yöntemlere ait avantaj ve dezavantajlar (devamı) [81]

Biyolojik Yöntemler Aerobik-Anaerobik)	Düşük maliyetli bir prosestir. Yeşil bir prosestir. Sorunsuz bir son ürün vermektedir. Tam mineralizasyon gerçekleşmektedir.	Boyar maddeler bu yöntemle daha az parçalanabilmektedir. Sebebi, proses süreçlerinin esnek olmamasından, geniş alan ihtiyacından ve renk giderme sürecinin uzun olmasındandır.
Adsorpsiyon	Basit, yüksek etkiye sahip, kolay ve geniş aralıkta uygulanabilirlik sunmaktadır. Çoğu kirleticiyi iyi bir şekilde gidermektedir. Proseste kullanılacak adsorbanlar atıklardan hazırlanabileceği için ekonomiktir. Adsorban rejenerasyonu gerçekleştirilebilmektedir.	Bazı adsorbanların sadece belirli kirleticilere etki göstermesi, sınırlı kapasitede ve yeniden kullanım zorluklarının olması gibi nedenlerle zorlayıcı ve maliyetli olabilmektedir.

3.2.1 Adsorpsiyon

Çevre, teknoloji ve biyoloji alanında yapılan pratik uygulamalar sayesinde adsorpsiyon çalışmaları, birçok bilim insanı tarafından yüksek önem taşımakta olup aynı zamanda da diğer çalışmalar için aydınlatıcı olmuştur. Adsorpsiyon bilimi, teori ve deneyler arasındaki ilişkiye dayanarak gelişmiş ve bu iki unsurun karşılıklı etkileşimi sonucunda ortaya çıkmıştır. Teorik modeller, deneysel verilerle doğrulanarak daha güvenilir hale getirilmiş, aynı zamanda deneysel çalışmalar da teorik yaklaşımlar doğrultusunda yönlendirilerek daha verimli sonuçlar elde edilmiştir. Teori ve uygulama çeşitleri arasındaki açıklıklar adsorpsiyon çalışmalarının geliştirilmesine sebep olmuştur. Adsorpsiyon izotermeleri ve kinetik modellerin deneysel verilerle uyumlu hale getirilmesi için daha kapsamlı matematiksel yaklaşımlar geliştirilmiştir. Moleküler düzeyde yapılan çalışmaların ve yüzey katmanlarına ait incelemelerin teorik olarak iyileştirilmesi, ilerleyen teknoloji çağı ile birlikte bilgisayar yardımıyla simüle edilmesi, gelişme sürecine

önemli katkılar sağlamaktadır. Teori ve deneylerin ilişkisine dayandırılarak ikili bir etkileşimle ortaya adsorpsiyon bilimi çıkmıştır [82].

Bir malzemenin yüzey davranışı olarak adsorpsiyon, iki farklı faz arasındaki sınırdaki kimyasal maddelerin birikme sürecini tanımlamaktadır. Bu süreç, katı/gaz, katı/sıvı, katı/katı, sıvı/gaz ve sıvı/sıvı gibi fazlar arası moleküler difüzyona dayanmaktadır. Adsorpsiyon, dispersiyon kuvvetleri, dipol etkileşimleri, dört kutuplu etkileşimler, elektrostatik kuvvetler, yük transferi etkileşimleri, yüzey modifikasyonu ve gözeneklerdeki adsorpsiyon gibi çeşitli etkileşim türlerine ayrılabilir [83].

Atıksudan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında adsorbanların verimliliğini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bu faktörler arasında adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu, pH değeri, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi parametreler yer almaktadır. Bu parametrelerin en uygun şekilde ayarlanması ve optimize edilmesi, adsorbanların boyaları giderme amacına en iyi şekilde hizmet edip, verimliliğini de yüksek ölçüde artırabilmektedir [81].

Endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan katı adsorbanlar, genellikle farklı boyut ve şekillerdeki gözeneklerden oluşan karmaşık yapılar sunmaktadır. Bu gözenekler, mikro, mezo ve makro olarak üç ana kategoriye ayrılabilir ve her bir tür, adsorpsiyon süreçlerinde farklı işlevler üstlenmektedir. Mikro gözenekler 2 nm'den küçük, mezo gözenekler 2 ila 50 nm arasında, makro gözenekler ise 50 nm'den büyük ölçütlere sahip olup, her biri adsorbanların katı yüzeye bağlanma şeklini etkileyen farklı parametrelere sahip olmaktadır. Özellikle mezo ve makro gözeneklerde adsorpsiyon; yüzey alanı, gözenek hacmi ve boyut dağılımı gibi faktörlerle doğrudan ilişkili gözükmektedir.

Adsorpsiyon işlemi maddenin yüzey kısmında gerçekleşmektedir. Gözenekli bir yapıya sahip katı malzeme (adsorbent veya adsorban) ile yüzeyde tutunacak olan (adsorplanan madde veya adsorbat) sıvı, gaz veya bunların karışımlarını içeren bir akışkan çözeltisi kimyasal veya fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile ayrıştırılmakta veya saflaştırılmaktadır [84, 85].

Adsorpsiyon, kirleticilerin sıvı veya gaz fazından katı bir yüzeye tutunmasını sağlayan etkin bir arıtma yöntemi olarak bilindiğinden, rGO/LDH malzeme kombinasyonu, geniş yüzey alanı ve yüksek anyon değişim kapasitesi sayesinde,

özellikle MM gibi organik boyaların gideriminde önemli bir potansiyel sunmaktadır. rGO/LDH kompozitleri, yüksek yüzey alanı, üstün adsorpsiyon kapasitesi ve kararlı yapıları sayesinde MM gibi organik kirleticilerin gideriminde etkili bir adsorban olarak öne çıkmaktadır. Ancak, adsorpsiyon sürecinde sıcaklık, pH, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonu gibi proses parametrelerinin optimize edilmesi, sistemin maksimum verimlilikte çalışmasını sağlamak ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak açısından büyük önem taşımaktadır.

Adsorpsiyon, bir yüzeydeki moleküllerin, atomların veya iyonların, bir başka maddeyle etkileşim sonucu o yüzeyde birikmesi olayını ifade etmektedir. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki ana kategoride incelenmektedir [84].

3.2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası çekim kuvvetlerini içerip genellikle katı/sıvı ve katı/gaz arayüzlerinde gerçekleşmektedir. Bu süreç, zayıf ve bozulmaya duyarlı van der Waals kuvvetleri ile yönlendirilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu veya yıkımını içermediği için, daha hızlı bir adsorpsiyon hızı, zayıf bağlanma kuvvetleri, düşük adsorpsiyon ısı ve adsorplanan maddeye karşı seçiciliğin olmaması gibi özellikler sergilemektedir [83].

Fiziksel adsorpsiyon, serbest enerji ve entropinin azalmasıyla birlikte gerçekleşen ekzotermik bir süreç sunmaktadır [82].

3.2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kemisorpsiyon genellikle kritik sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda veya adsorban malzemeye ait kaynama noktasını aşan sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kemisorpsiyon, fizisorpsiyonun aksine tek tabakada meydana gelmektedir. Aynı zamanda kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak yalnızca belirli katı yüzeylerde ve belirli gazlar için gerçekleşebilen bir süreç olarak gözlenmiştir. Bu işlem, adsorbat moleküllerinin katı yüzeyle kimyasal bağlar kurarak daha güçlü bir şekilde bağlanmasını içermektedir.

Kimyasal adsorpsiyonun kullanıldığı en önemli sektörlerden biri tıp olarak karşımıza çıkmaktadır. Canlı bir organizmada yer alan toksik maddelerin uzaklaştırılması, kandaki zehirli ve zararlı maddelerin giderilmesi için uygun adsorbanlarla kemisorpsiyon işlemi gerçekleştirilmektedir [82, 84].

3.2.2 Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon sistemlerinin etkinliğini anlamada önemli bir rol oynamakta ve farklı adsorbatlar kullanılarak farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Endüstriyel ölçekte, karmaşık yapıları ve değişik boyutlarda gözenekler içeren adsorbanlar için bu bilgilerin doğru bir şekilde anlaşılması, adsorpsiyon süreçlerini optimize etmek ve uygun tasarımlar geliştirmek için büyük önem taşımaktadır. Bu doğrultuda adsorpsiyon izotermeleri, bir adsorban yüzeyi ile adsorbat arasındaki etkileşimleri tanımlayarak adsorpsiyon sürecinin denge koşullarını belirleyen önemli modellerdir. Bu izotermeler, adsorbanın kapasitesini ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için temel bir araç olarak kullanılmaktadır [82].

Fiziksel adsorpsiyonu inceleyen izoterm denklemleri, endüstriyel adsorbanların gözenek hacmi, boyutu, enerji dağılımı ve özgül yüzey alanı gibi önemli özelliklerini ortaya koymaktadır. Bu izoterm eğrileri, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimlere dayanarak adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olmakta ve endüstriyel adsorbanların verimliliğini değerlendirmeye de olanak tanımaktadırlar. Deneysel izotermelerin doğru yorumlanabilmesi, matematiksel adsorpsiyon denklemleriyle mümkün olmaktadır. Bu denklemler, adsorpsiyon sisteminin fiziksel modeline dayalı varsayımlarla türetilmekte ve deneysel gözlemlerle desteklenmektedir. Bu süreç, hipotezlerin oluşturulup test edilmesini sağlamaktadır. Eğer bir hipotez tekrarlanan deneylerle doğrulanırsa, bir teoriye dönüşmektedir. Bu teori, adsorpsiyon sisteminin davranışını açıklamaya yardımcı olmakta ve sürekli olarak yeni deneylerle test edilerek geliştirilmektedir. Adsorpsiyon bilimi, teori ve deney arasındaki etkileşimle ilerlediğinden, denge durumundaki adsorban ve adsorbatın birbirlerine olan etkisi ve aralarındaki adsorpsiyon etkileşim kapasitesinin anlaşılması için adsorpsiyon izotermeleri kullanılmaktadır [82, 86]. Bu etkileşim kapasitesine ait eşitlik aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

Denge durumu için bir denkleme ait terimler şu şekilde tanımlanmaktadır: q_e , adsorbanın birim başına adsorplanan MM miktarını (mg/g), C_0 ise adsorpsiyon

işleminde önceki çözeltideki MM konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir. C_e , dengeye ulaşıldığında çözeltide kalan MM konsantrasyonunu (mg/L) belirtirken, V çözeltinin toplam hacmini (L) ve m ise kullanılan adsorban miktarını (g) temsil etmektedir.

Adsorpsiyon yöntemine ait süreç, adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ile çözeltide kalan ve adsorplanmayan madde konsantrasyonu arasında denge sağlanana kadar devam etmektedir. Adsorpsiyon yöntemi kullanılan araştırmalarda, adsorpsiyon sisteminin tasarımını en verimli şekilde iyileştirebilmek için denge eğrileri ile en uygun ilişkiyi kurmak büyük bir öneme sahip olmaktadır. Aşağıda bazı adsorpsiyon izoterm çeşitleri verilmektedir.

3.2.2.1 Langmuir İzotermi

Katı yüzeylerdeki belirli adsorpsiyon aktif merkezlerinde gerçekleşen fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon, etkili bir şekilde Langmuir denklemi ile açıklanmaktadır [82]. Bu denklem adsorban yüzeyindeki her aktif merkezin yalnızca bir adsorbat molekülünü tutabileceğini ve yüzeyin doygunluğa ulaşana kadar adsorpsiyonun devam edeceğini varsaymaktadır.

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji bakımından homojen olduğunu varsayarak, tek tabakalı adsorpsiyon sürecini açıklamaktadır. Aynı zamanda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin hesabını sağlamaktadır. Langmuir izoterminde ilgili hesaplamalar yapılırken, tüm aktif noktaların adsorplanacak moleküllere karşı aynı enerjiye ve eşit bir ilgiye ait olduğunu varsayıp, doğrusal form için aşağıdaki denklem kullanılmaktadır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3.2)$$

Burada K_L (L/g) denge sabiti, q_e (mg/g), denge zamanında adsorbe edilen boya miktarını, q_{max} (mg/g) ise tek tabakalı adsorpsiyon modeli için maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir.

Ayırma faktörü olan R_L ise Langmuir grafiğinden aşağıdaki denklem üzerinden hesaplanmakta olup, $R_L=0$ ise tersinmez, $R_L=1$ ise doğrusal, $0 \leq R_L \leq 1$ ise uygun aralıkta ve $R_L \geq 1$ ise uygun olmadığını göstermektedir. C_0 değeri ppm cinsinden başlangıç boya konsantrasyonunu ifade etmektedir [87, 88].

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (3.3)$$

3.2.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, heterojen bir yüzey üzerinde farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip eşit olmayan aktif bölgelere sahip bir adsorpsiyon sürecini tanımlamaktadır. Bu model, adsorpsiyon miktarının yüzeydeki serbest alanların yoğunluğuna bağlı olarak değiştiğini öngörmektedir. İlgili denklem aşağıda verildiği gibi ifade edilmektedir:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.4)$$

Freundlich izotermine ait doğrusallaştırılmış denklem aşağıdaki verilmektedir:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} (\ln C_e) \quad (3.5)$$

Burada q_e (mg/g), denge koşullarında adsorbe edilen madde miktarını, C_e (mg/L) çözelti içindeki boyanın denge konsantrasyonunu, K_f , adsorbanın kapasitesini ve n ise adsorpsiyon yoğunluğunu ile göstermektedir. $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği oluşturulduğunda elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta $\ln K_f$ 'yi eğimi ise $1/n$ 'yi vermektedir. Aynı zamanda doğrusal korelasyon katsayısı (R^2), verilerin en iyi şekilde hangi modelle uyum sağladığını belirlemek için yol göstericidir [89].

3.2.2.3 Redlich-Peterson (R-P) İzotermi

Redlich ve Peterson'un önerdiği izoterm modelinde $\beta \leq 1$ olan, geniş bir konsantrasyon aralığındaki adsorpsiyon dengeleri tanımlanabilir olup, Langmuir ve Freundlich'in aksine iki parametrelili değil üç parametrelili bir ampirik denklem oluşturulmuştur. Aşağıda yer alan R-P denkleminde yer alan β değeri 1 olduğunda denklem Langmuir denklemiyle birebir aynı formda olmaktadır. R-P denkleminde β değeri yeteri kadar büyük olduğunda ve yüksek adsorbat konsantrasyonlarında ise Freundlich izoterm denkleminin aynı olmaktadır [90].

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \quad (3.6)$$

R-P denkleminin doğrusallaştırılmış hali;

$$\ln \left[\frac{(K_R C_e)}{q_e} - 1 \right] = \ln \alpha_R + \beta \ln C_e \quad (3.7)$$

$\ln \left[K_R C_e / q_e - 1 \right]$ ifadesine karşın $\ln C_e$ grafiğinin çiziminde β eğimi, α_R kesişim noktasını vermektedir. Denklemdaki üç bilinmeyen parametre nedeniyle doğrusallaştırılmış denklemin doğrudan çizmek mümkün olmamaktadır. Bu sebeple, teorik olarak hesaplanan q_e ile deneysel veriler arasındaki uyumu en iyi şekilde sağlamak için, korelasyon katsayısı R^2 'yi maksimize etmeye yönelik bir minimizasyon yöntemi kullanılmaktadır [87, 90].

3.2.2.4 Tempkin İzotermi

Tempkin izotermi, adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimleri dikkate almaktadır. Bu izoterm, özellikle orta konsantrasyonlara ait adsorpsiyon süreçlerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Tempkin izotermi, adsorbe eden türlerin adsorbat etkileşimlerini açıkça hesaba katan bir faktör içermektedir. Bu izoterm şunları varsaymaktadır: tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı, adsorbat-adsorbat etkileşimleri nedeniyle kapsama alanıyla doğrusal olarak azalır ve adsorpsiyon, belirli bir maksimum bağlanma enerjisine kadar, bağlanma enerjilerinin düzgün bir dağılımı ile karakterize edilir [91].

Tempkin izoterm modeline ait doğrusal forma uygun denklem 3.8'de verilmektedir.

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (3.8)$$

Burada B_1 sabiti adsorpsiyon ısısı ile ilişkili olup, $B_1 = RT/b$ denklemi ile hesaplanmaktadır. K_T (L/mol) ise maksimum bağlanma enerjisini gösteren denge bağlanma sabitidir [87, 91].

4.1 Denejde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan sodyum nitrat (NaNO_3), sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl), magnezyum nitrat heksahidrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), alüminyum nitrat nonahidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sodyum hidroksit (NaOH) ile metilen mavisi (MM) Merck'ten; potasyum manganat (KMnO_4) ile hidrazin ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Sigma Aldrich'ten; hidrojen peroksit (H_2O_2) ile etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) Riedel-de Haën'den; grafit tozu ise Abcr'den temin edilmiştir. Tablo 4.1'de Merck'ten temin edilen MM'nin kimyasal özellikleri verilmektedir.

Tablo 4.1 MM'nin kimyasal özellikleri [45]

Kimyasal Formül

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$

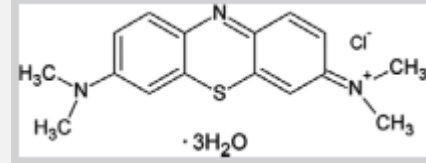
Kimyasal Sınıf

Katyonik Boya

Dalga Boyu, λ_{max} (nm)

660

Yapısal Formül



4.5 Analiz Cihazları

Elde edilen kompozitin karakterizasyonu XRD, FTIR ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ile incelenmiştir. Numunelerin kristal yapı analizleri Panalytical X'Pert pro marka XRD cihazında $\text{Cu K}\alpha$ ışınımı kullanılarak, 5° ile 70° tarama aralığında $5^\circ/\text{dakika}$ tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin fonksiyonel bağ grupları Perkin Elmer Spectrum One FTIR spektroskopisinde belirlenmiştir. Analizler $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

Adsorban olarak kullanılan kompozitin N_2 izotermi $77,3\text{ K}$ 'de Micromeritics ASAP 2020 marka yüzey alanı ve gözenek boyutu analizöründe elde edilmiştir. Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi ve Barrett–Joyner–Halenda (BJH) metodu kullanılarak adsorpsiyon izotermi ile gözenek büyüklüğü dağılımları incelenmiştir.

Adsorpsiyon işleminden sonra çözeltilerde kalan boya konsantrasyonlarını ölçmek için Hanon i8 marka UV-vis spektrofotometre kullanılmıştır. Numunelerdeki MM konsantrasyonu 665 nm dalga boyunda ölçülmüştür.

4.6 rGO/LDH Kompozitinin Hazırlanması

Kompozit sentezinin ilk basamağı olan GO sentezi için modifiye Hummer's yöntemi uygulanmıştır [92]. Öncelikle belirli miktardaki grafit tozu, NaNO_3 ve H_2SO_4 ile karıştırılarak oluşan çözelti bir buz banyosunda muhafaza edilmiştir. Belirli bir süre sonra çözeltilere KMnO_4 eklenmiştir. Daha sonra çözelti buz banyosundan alınarak 40°C 'de 2 saat karıştırılmıştır. Süre bitiminde çözeltilere distile su ilave edilerek 1 saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Son olarak çözeltilere $1,7\text{ mL H}_2\text{O}_2$ eklenerek 2 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan çökelti, filtrasyonla çözeltilerinden ayrılarak distile su ile yıkanmış ve 50°C 'de kurutularak GO elde edilmiştir.

rGO/LDH kompoziti elde etmek için birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır [93]. Kompozit üretimi için iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. Belirli miktardaki NaOH ve Na_2CO_3 sulu çözeltilerine sentezlenen GO tozunun eklenip 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmasıyla ilk çözelti elde edilmiştir. İkinci çözelti ise alüminyum nitrat nonahidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ve magnezyum nitrat heksahidrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzlarının distile su içinde çözündürülüp 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmesiyle hazırlanmıştır. İkinci çözelti, birinci çözeltilere eklenerek 250 rpm 'de manyetik bir karıştırıcıda karıştırılmış ve elde edilen nihai çözeltilerin pH'ı $10,5$ olarak ölçülmüştür. Daha sonra karışım içerisine indirgeme işlemi için hidrazin hidrat ($\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) eklenerek 60°C 'de 6 saat boyunca

ısıtılmıştır. Süre bitiminde çözelti santrifüjlenerek ayrılmış ardından distile su ve etanolle yıkanmıştır. Elde edilen numune vakum ortamında kurutulularak rGO/LDH olarak adlandırılmıştır.

Kompozit yapısının daha iyi aydınlatılması amacıyla LDH, önceki çalışmaya göre sentezlenmiştir [94]. Karakterizasyon analizlerinde karşılaştırma yapmak amacıyla LDH'nin XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır.

4.7 MM Adsorpsiyonu

rGO/LDH kompozitinin sulu boya çözeltisinden MM giderimini değerlendirmek amacıyla oda sıcaklığında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında 0,025 g adsorbentin belirli konsantrasyondaki 25 mL'lik MM boya çözeltisi içerisinde belirli sürede dağıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon ortamının pH'ı HCl veya NaOH ile ayarlanmıştır.

rGO/LDH ile sulu çözeltiden MM'nin giderimi için uygulanan adsorpsiyon prosesi, önemli değişkenler baz alınarak Box-Behnken tasarımı (BBD) ile optimize edilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu, temas (çalışma) süresi ve pH değeri proses parametreleri (değişken) olarak seçilmiş ve her biri üç farklı seviyede değerlendirilmiştir. Proses parametrelerinin seviyeleri Tablo 4.2'de verilmiştir. MM'nin giderim yüzdesi ve adsorbe edilen boya miktarı (adsorpsiyon kapasitesi) aşağıda verilen denklemler yardımıyla hesaplanmıştır. Adsorbe edilen boya miktarı ve boya giderim yüzdesi (adsorpsiyon verimliliği) sırasıyla (4.1) ve (4.2) numaralı denklemler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (4.1)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.2)$$

İlgili denklemlerde kullanılan terimler; C_0 , $t=0$ 'daki boyar madde konsantrasyonunu (mg/L), C_t t zamanından sonraki boyar madde konsantrasyonunu (mg/L), q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ise adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Adsorbanın gram cinsinden kütlesi W ile gösterilirken, boya çözeltisinin litre cinsinden hacmi V ile gösterilmektedir.

Tablo 4.2 Deneysel tasarımda kullanılan parametreler ve düzeyleri

Faktörler	Kodlar	Aralıklar ve Seviyeler		
		-1	0	+1
Başlangıç MM konsantrasyonu, (ppm)	x ₁	10	55	100
Temas süresi (TS), (dk)	x ₂	2	16	30
pH seviyesi	x ₃	5	7	9

4.8 Optimizasyon Yöntemi

Yanıt Yüzeyi Yöntemi (RSM), seçilen parametrelerin yanıtları ile deneysel faktörler arasındaki korelasyonu matematiksel ve istatistiksel tekniklerle etkili bir şekilde değerlendirmek amacıyla kullanılmaktadır [94, 95]. Ek olarak bir sistemin optimum koşullarını belirlemek için kullanılmaktadır. RSM, faktör tasarımı ve regresyon analizini içermektedir. Yöntemde kullanılan bağımsız ve bağımlı değişkenler arasındaki etkili ilişki hakkında net bilgi sağlamaktadır. RSM, geleneksel deneysel modellere kıyasla zamandan, deney sayısından ve fazla maliyetten tasarruf sağlamaktadır [96]. BBD (Box-Behnken Design) modeli ise RSM tasarımı için kullanılan faktöriyel tasarımlardan biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Deneysel tasarım, parametrelerin etkileşim etkilerinin değerlendirilmesine olanak tanımaktadır. BBD deney tasarımı kullanılarak daha az deney sayısı ile optimum koşullar belirlenmektedir. BBD tekniğinin, deneysel parametrelerin optimum değerlerini belirlemeyi ve proses parametrelerinin etkileşimini daha az deneyle değerlendirmeyi sağlayan son derece değerli bir araç olduğu bilinmektedir [97]. Deney aralığının ortasında kalan değerler (merkez noktalar) üzerinde çalıştığı için diğer tasarımlara göre daha hassas bir tasarımdır. Uç noktaları değerlendirmeye almayarak, her faktör için yalnızca orta ve yüksek/düşük seviyeleri kullanılmaktadır. Bu avantajı ile sistem üzerindeki olumsuz etkileri en aza indirerek güvenli bir tasarım yapılmasını sağlamaktadır. BBD, ilaç formülasyonlarının geliştirilmesinde, adsorpsiyon çalışmalarında, atık su arıtımında ve polimer sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır [98].

Tez çalışması kapsamında BBD; başlangıç MM konsantrasyonu, temas süresi ve pH değerlerinin giderim verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkilerini belirlemek için kullanılmıştır. Elde edilen deneysel veriler, STATISTICA yazılımı ile değerlendirilmiştir. Korelasyon katsayısını ve parametrelerin etkileşimini değerlendirmek için çoklu regresyon analizi (MRA) yapılmıştır. Bu değerler, bir veya daha fazla bağımsız değişkenin bir veya daha fazla bağımlı değişken üzerindeki etkilerini inceleyen istatistiksel bir teknik olan ANOVA analizi ile elde edilmiştir. ANOVA analizinden elde edilen F testi ve olasılık (p) değerleri, istatistiksel sonuçları değerlendirmek için kullanılmıştır. Model terimlerinin değerlendirilmesi %95 güven aralığı içinde yapılmıştır. Birbirinden bağımsız olarak değişen ve ölçülebilen deneysel sonuçlar değişkenler ve yanıtlar olarak tanımlanmıştır. MM'ye ait başlangıç konsantrasyonu (x_1), temas süresi (x_2) ve pH değeri (x_3) değişkenler olarak seçilirken giderim verimliliği (y_1) ve adsorpsiyon kapasitesi (y_2) yanıtlar olarak kabul edilmiştir. Tablo 4.2'de gösterilen (-1), (0) ve (+1) gibi sayısal ifadeler, değişkenlerin sırasıyla düşük nokta, orta nokta ve yüksek nokta olarak kodlanmasını ifade etmektedir [97, 98].

$$x_i = \frac{\text{Değişkenin orijinal değeri} - \text{Değişkenin orta nokta değeri}}{\text{Aralık değeri}} \quad (4.3)$$

İlgili denklemde x_i , model denklemi için kodlanmış olan değişkenin i . değerini ifade etmektedir. Bağımsız değişkenlerin farklı etkileşimlerini gözlemlemek amacıyla kontur ve yüzey grafikleri oluşturulmuştur. Bu şekilde, deneysel tasarımda sistemin davranışını açıklamaya yardımcı olacak yararlı bilgiler elde edilebilmektedir. Yanıt modelinin katsayılarını elde etmek için bir bağımlı değişken (yanıt) ile bir veya daha fazla bağımsız değişken (açıklayıcı değişken) arasındaki ilişkiyi modellemek üzere istatistiksel bir teknik olan regresyon analizi kullanılmaktadır.

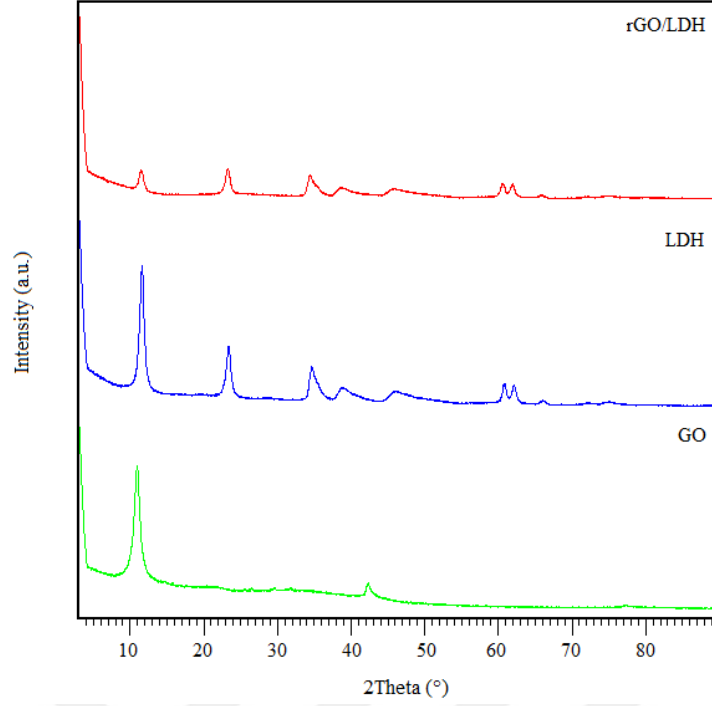
Model denklik, ANOVA kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmektedir. Model denkleminin uygunluğunu test etmek için modelin anlamlılık testi, model denklemi katsayılarının anlamlılık testi ve uyumsuzluk testleri kullanılmaktadır. Sistemi etkileyen önemli unsurlar, F veya p değeri ile sıralanmaktadır. F değeri, gruplar arasındaki varyansın (farkların) grup içi varyansa (rastlantısal değişkenlik) oranı olarak tanımlanmaktadır. F değerinin istatistiksel anlamlılığı, p değeri ile

belirlenmektedir. F değeri, modelin açıklama gücünü gösterirken, p değeri, bu açıklamanın anlamlı olup olmadığını belirlemektedir. Model denkleminin istatistiksel anlamlılığı, P değeri ile açıklanmakta ve $p < 0.05$ olduğunda, modelin bağımsız değişkenlerinin bağımlı değişken üzerinde anlamlı bir etkisi olduğu kabul edilmektedir. Denklemin katsayısının anlamlı olabilmesi için F değerinin büyük olması ve buna bağlı olarak " $p > F$ " değerinin küçük olması gerekmektedir. Özetle, $p > F$, istatistiksel testin sonucunda elde edilen F-değerinin ne kadar anlamlı olduğunu göstermekte ve bu değeri kullanarak testin geçerliliği hakkında bir değerlendirme yapılmasını sağlamaktadır. Ayrıca, model denkleminin doğruluğunu değerlendirmek için korelasyon katsayısı (R^2) da kullanılmaktadır [98].



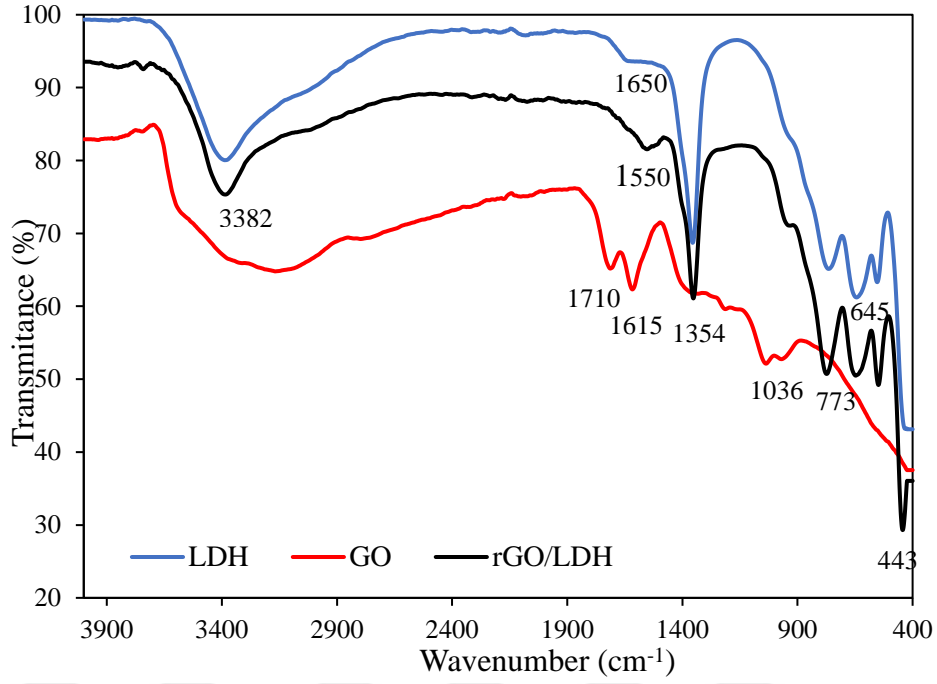
5.1 rGO/LDH Kompozitinin Karakterizasyonu

Sentezlenen kompozitin yapısının daha iyi aydınlatılması amacıyla GO ve LDH ayrı ayrı hazırlanarak XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 5.2). Buna göre, GO'nun XRD grafiğinde bulunan $2\theta = 10.8^\circ$ 'deki pik GO'nun (002) karakteristik pikini göstermektedir. LDH'nin XRD grafiğindeki (003), (006), (009) pikleri LDH yapısındaki tabakalı düzenin karakteristiğini yansıtmakta ve malzemenin tabaka arası mesafesi hakkında bilgi vermektedir. (015) ve (110) pikleri ise yapısındaki metal-hidroksit tabakasının düzlemsel yapısını ve kristal yapısını temsil etmektedir [99]. rGO/LDH kompozitinin XRD grafiği incelendiğinde, yapının rGO ile birleştirilmesine rağmen LDH'ye ait karakteristik piklerin tamamının gözlemlendiği sadece pik yoğunluklarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, rGO'nun varlığını kanıtlayan hiçbir karakteristik pik gözlenmemiştir. Bu durum, rGO yüzeyine yüklenen LDH'nin grafenin yeniden istiflenmesini etkili bir şekilde engellediğini göstermektedir.



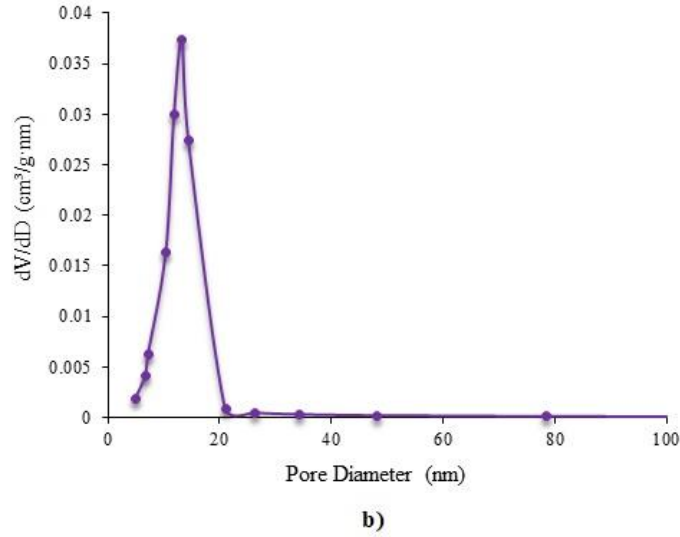
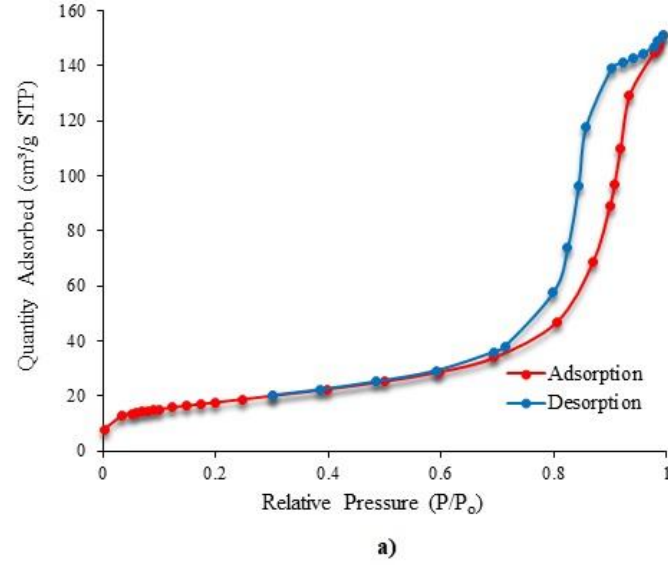
Şekil 5.1 GO, LDH ve rGO/LDH kompozitinin FT-IR spektrumu

GO, LDH ve rGO/LDH kompozitlerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.2'de verilmiştir. GO'nun FT-IR spektrumunda bulunan 1710, 1615, 1036 ve 1354 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla C=O ile ilişkili grupların, C=C grubunun, alkoksi C-O-H kombinasyonlarının ve epoksi C-O-C kombinasyonlarının varlığını göstermektedir. LDH'nin spektrumunda ise 3382 cm^{-1} 'deki pik su molekülleri ve hidroksit katmanlarında bulunan metal hidroksil aracılığıyla hidrojen bağı etkisi altında hidroksil grubunun gerilme titreşimiyle, 1650 cm^{-1} 'deki pik katmanlar arası su moleküllerinin OH bükülmesiyle ilişkilidir [100]. 1354 ve 645 cm^{-1} 'deki pikler LDH'deki karbonat (CO_3^{2-}) iyonuna, 800 cm^{-1} 'deki pik ise metal-oksijen (M-O) kombinasyonlarına karşılık gelmektedir. Kompozitin FT-IR spektrumu incelendiğinde LDH spektrumuna oldukça benzediği tek farkın 1554 cm^{-1} 'deki rGO'dan kaynaklı karboksilat gruplarının asimetrik titreşimi olduğu gözlenmiştir [101].



Şekil 5.2 GO, LDH ve rGO/LDH kompozitinin XRD kırınım modeli

BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modeli mezo ve makro gözenekli malzemelerin gözenek boyutunu belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Sentezlenen rGO/LDH kompozitinin BJH gözenek boyutu dağılımı eğrisi ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Kompozitin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, mezogözenekli malzemelerin karakteristiği olan H1 tipi histeresis döngüye sahip Tip IV izoterm sergilemiştir. Kompozitin yüzey alanı yaklaşık 63,2 m²/g olarak ölçülmüştür. Gözenek çapı dağılımı eğrisi, mezogözenek bölgesine atfedilen 13 nm merkezli dar bir tepe noktası göstermektedir.



Şekil 5.3. rGO/LDH kompozitinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) ve BJH gözenek boyutu dağılımı (b)

5.2 MM Giderim Verimliliği için Deneysel Tasarım

rGO/LDH ile MM giderim deneylerinde başlangıç MM konsantrasyonu (x_1), temas süresi (x_2) ve pH (x_3) gibi temel proses değişkenlerinin etkisi BBD deneysel tasarım yöntemi ile optimize edilmiştir. Tasarım deneyleri toplamda 28 adet deney yapılarak oluşturulmuştur. Deneylerden elde edilen MM giderim verimliliği (y_1) ve adsorpsiyon kapasitesi (y_2) Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 MM'nin (y_1) giderim verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi (y_2)

Sıra	x_1	x_2	x_3	R, %	q
1	+1	+1	0	44,44	290,47
2	+1	0	0	23,88	156,05
3	+1	-1	0	20,55	134,33
4	+1	+1	-1	16,98	140,19
5	+1	0	-1	16,22	133,97
6	+1	-1	-1	15,14	125,04
7	+1	+1	+1	59,70	427,50
8	+1	0	+1	52,73	377,58
9	+1	-1	+1	36,23	259,43
10	0	+1	0	49,31	262,89
11	0	0	0	46,17	246,12
12	0	-1	0	41,44	220,93
13	0	+1	-1	29,90	125,76
14	0	0	-1	24,58	103,40
15	0	-1	-1	22,14	93,14
16	0	+1	+1	82,66	321,15
17	0	0	+1	79,04	307,05
18	0	-1	+1	78,29	304,14
19	-1	+1	0	81,81	62,85

Tablo 5.1 MM'nin giderim verimliliği (y_1) ve adsorpsiyon kapasitesi (y_2)
(devamı)

20	-1	0	0	78,53	60,33
21	-1	-1	0	78,45	60,26
22	-1	+1	-1	77,38	77,01
23	-1	0	-1	70,93	70,59
24	-1	-1	-1	66,45	66,13
25	-1	+1	+1	94,95	93,64
26	-1	0	+1	94,13	92,83
27	-1	-1	+1	92,52	91,24
28*	0	0	0	44,49	211,42

MM giderim verimliliği için elde edilen model denklemi Denklem 5.1'de verilmiştir. Deneysel tasarımdan elde edilen sonuçlar, incelenen üç parametrenin de adsorpsiyon prosesini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. MM giderimi için uygulanan BBD'nin varyans analizi Tablo 5.2'te verilmiştir. Varyans analizi tablosunda görüldüğü üzere, $F=48,91$ değeri, önerilen modelin oldukça anlamlı olduğunu göstermektedir. Korelasyon faktörü (R^2), elde edilen deneysel sonuçların %97,6'sının model denklemine uyduğunu göstermektedir. Geriye kalan yaklaşık %2,4'lük kısım model tarafından açıklanamamaktadır [96]. Önerilen modelin doğruluğu yüksek R^2 değeriyle desteklenmektedir.

$$y_{R,\%} = y_1 = 46,94 - 24,96x_1 + 4,77x_2 + 18,36x_3 + 6,60x_1^2 + 4,76x_3^2 \quad (5.1)$$

Tablo 5.2 MM'nin giderim verimliliğinin değerlendirilmesinde ANOVA analizi

<i>Serbestlik Derecesi</i>	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>Kareler Ortalaması</i>	<i>F oranı</i>	<i>p-değeri</i>	<i>R²</i>
8 (Regresyon)	18441,17	2305,146	48,91	<0,05	0,976
19 (Fark)	895,47	47,130			
27 (Toplam)	19336,64				

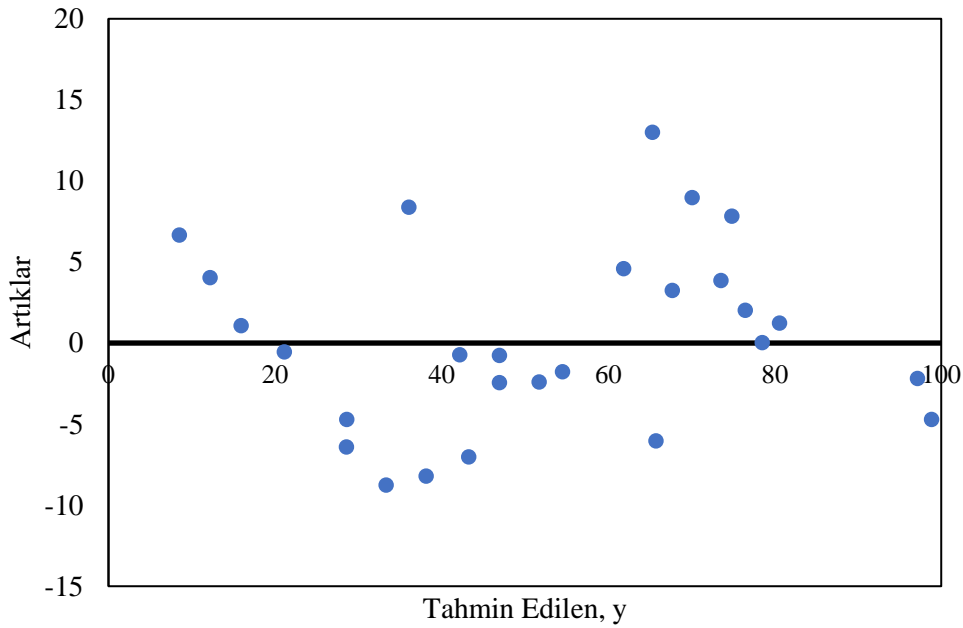
Elde edilen model denkleminin katsayıları karşılaştırıldığında, prosesi en çok etkileyen parametrenin başlangıç MM konsantrasyonu ve sonrasında pH değeri olduğu görülmektedir. Elde edilen model denkleminde yalnızca başlangıç MM konsantrasyonu katsayısının negatif, diğer değişkenlerin katsayılarının pozitif olduğu görülmektedir. Değişkenin katsayısının negatif olması, başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça boya giderme yüzdesinin azaldığını göstermektedir. Hem deney süresince çözelti rengindeki değişim hem de UV ölçümleri, MM gideriminin başlangıç MM konsantrasyonu ile ters orantılı olarak değiştiğini göstermektedir. Deneysel verilerden elde edilen model denklemi de başlangıç MM konsantrasyonunun etkisini desteklemektedir. Bu nedenle, çözülden MM giderimi, artan başlangıç MM konsantrasyonu ile azalmaktadır. Boyanın adsorpsiyon verimliliği, başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. MM giderim yüzdesinin MM konsantrasyonuna bağlı değişimi, adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğu ile açıklanabilmektedir [103, 104]. Aynı miktarda adsorban için boyar madde miktarı arttıkça, yüzey doygunluğuna ulaşılır ve boya gideriminin azaldığı gözlemlenmektedir.

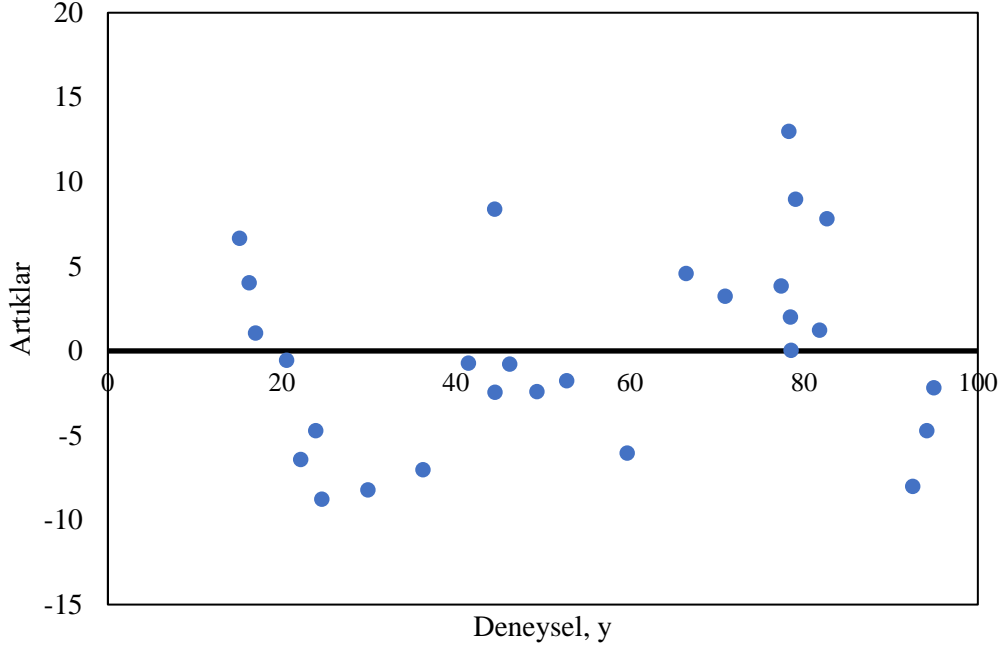
Elde edilen model denklikten, MM giderim verimliliğini etkileyen ikinci önemli parametrenin pH değeri olduğu görülmektedir. Boyar madde giderimi pH değeriyle doğru orantılı olarak değişmektedir. MM boyasının yapısı katyonik olduğundan, pozitif yüklü bir yüzey tarafından adsorbe edilmesi zor olmaktadır [102, 105]. Elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle MM giderimi düşük pH değerlerinde azalmıştır.

Ek olarak model denkleminde, temas süresinin tek başına etkili olduğu ancak diğer parametrelerle etkileşiminin proses üzerinde bir etkisi olmadığı görülebilmektedir.

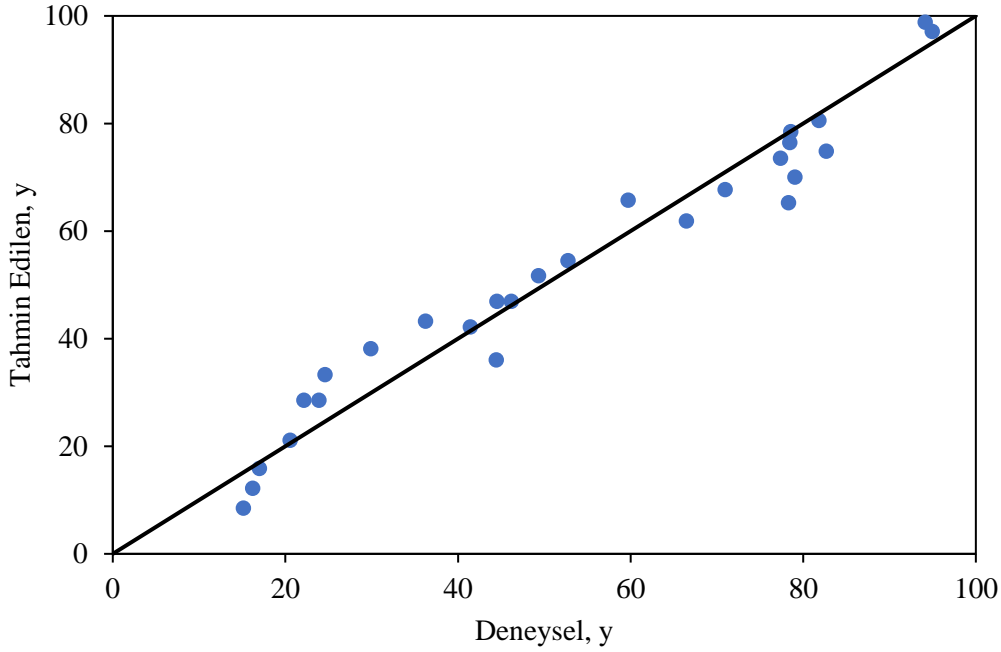
Model denkleminde temas süresinin pozitif katsayısı, temas süresi arttıkça MM giderim yüzdesinin de arttığını göstermektedir. Daha fazla proses süresi, dengeye ulaşılan kadar kütle aktarımı için daha fazla temas süresi anlamına geldiğinden, boyar madde giderimi temas süresiyle birlikte artmaktadır [106, 107].

Model denkleminin uygun olup olmadığı artık grafikleriyle de değerlendirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar (gerçek değerler) ile model denkleminde elde edilen sonuçlar (tahmini değerler) arasındaki fark, model denklemini hakkında önemli bilgiler sağlayan artık grafik olarak adlandırılmaktadır [107, 109]. MM giderim verimliliği için çizilen artık grafiği Şekil 5.4'de verilmiştir. Yanıt için artıkların dağılımının yaklaşık olarak uygun bir normal dağılıma sahip olduğu artık grafikleri ile desteklenmektedir. Önerilen model denkleminin uygunluğu, artık grafiklerindeki yanıtın rastgele dağılmış olması gerçeğiyle desteklenmiştir. Tahmin edilen değerler ve deneysel değerlerin birbirleriyle iyi bir uyum içinde olduğunu gösteren artık grafiği ise Şekil 5.5'te verilmiştir.





Şekil 5.4 MM'nin giderim verimliliği için elde edilen artık grafikleri

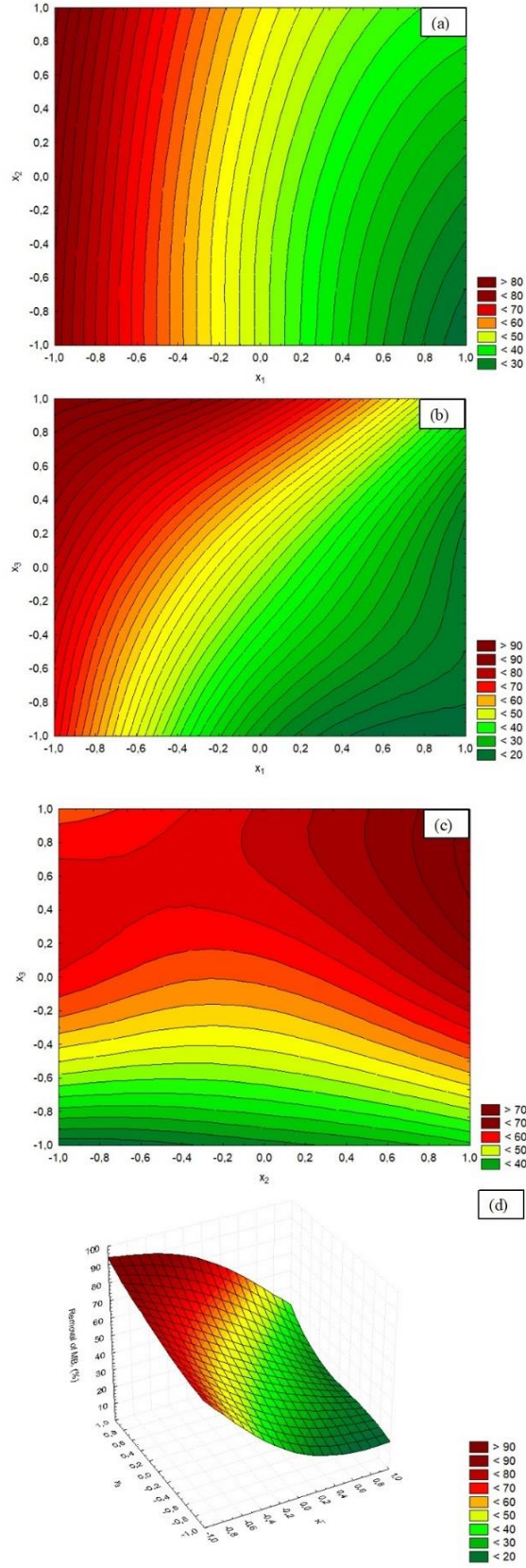


Şekil 5.5 MM giderim verimliliği için deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki ilişki

Değişkenlerin çiftli etkileşimlerinin MM giderimi üzerindeki etkileri STATISTICA kullanılarak kontur grafikleri (Şekil 5.6) ile değerlendirilmiştir. Bu grafikler, iki değişken ile yanıt arasındaki ilişkiyi göstermektedir. MM'nin giderim verimliliği üzerinde başlangıç MM konsantrasyonu (x_1) ve temas süresinin (x_2) etkisi Şekil

5.6a'da verilmiştir. MM konsantrasyonu-pH değeri ve temas süresi-pH değerinin MM giderimi verimliliği üzerindeki etkileri ise sırasıyla Şekil 5.6b ve Şekil 5.6c'de verilmiştir. Şekil 5.6'da verilen kontur grafiklerinden, MM başlangıç konsantrasyonunun boya giderim verimliliği ile ters orantılı olduğu açıkça görülmektedir. Kontur grafiklerinden, temas süresi ve pH değerinin MM giderim yüzdesiyle doğru orantılı olduğu desteklenmektedir. Maksimum MM giderimi (%94,95); 10 ppm MM başlangıç konsantrasyonunda, pH 9'da ve 30 dakikalık adsorpsiyon sürecinde gerçekleşmiştir (Tablo 5.1). Boya giderim yüzdesi, tüm önemli faktörlerin regresyon katsayılarından ikinci dereceden polinom denklemiyle belirlenmiştir.





Şekil 5.6 MM'nin giderimine ait kontur ve yüzey çizimleri

5.3 Adsorpsiyon Kapasitesi için Deneysel Tasarım

Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) için elde edilen model denklemi Denklem 5.2'de verilmiştir. Deneysel tasarım, her bir değişkenin adsorpsiyon kapasitesine (q_e) önemli bir katkısı olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.3'de adsorpsiyon kapasitesi için yapılan varyans analizi (ANOVA) verilmektedir. Model denklemin (Denklem 5.2) anlamlılığı, 26,30 olan F değeri ile kanıtlanmıştır. Korelasyon faktörü (R^2) tarafından belirtildiği üzere model, toplam varyasyonun %96,4'ünü açıklayabilmektedir, geri kalan veriler ise model denklemi ile açıklanamamaktadır. Model denklemine olan uygunluk, yüksek R^2 değeri ile desteklenmiştir.

$$y_q = y_2 = 210,36 + 76,09x_1 + 24,82x_2 + 74,41x_3 - 69,55x_1^2 + 26,96x_1x_2 + 50,11x_1x_3 \quad (5.2)$$

Tablo 5.3 Adsorpsiyon kapasitesinin değerlendirilmesinde ANOVA analizi

<i>Serbestlik Derecesi</i>	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>Kareler Ortalaması</i>	<i>F oranı</i>	<i>p-değeri</i>	<i>R²</i>
9 (Regresyon)	288304,61	32033,85	26,30	<0,05	0,964
18 (Fark)	21923,04	1217,95			
27 (Toplam)	310227,66				

Model denklemindeki katsayılar dikkate alındığında, başlangıç boya konsantrasyonuna ait katsayının en yüksek olduğu görülmektedir. Bu, prosesi en çok etkileyen parametre olduğu anlamına gelmektedir. Model denkleminde, MM'nin başlangıç konsantrasyonunun hem tek başına hem de diğer parametrelerle etkileşim halinde adsorpsiyon prosesini etkilediği görülmektedir.

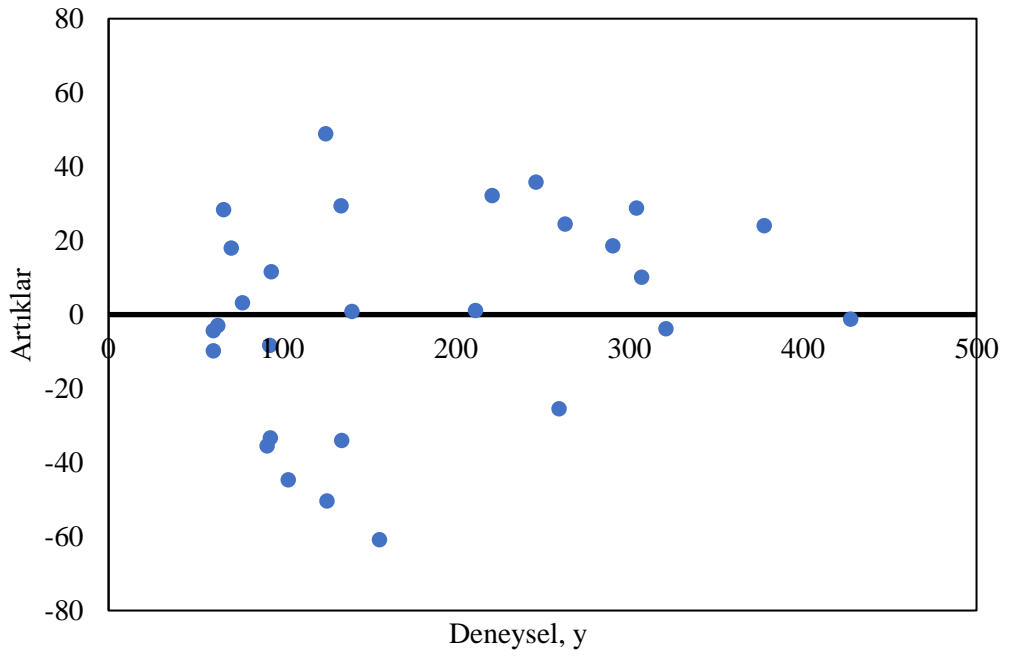
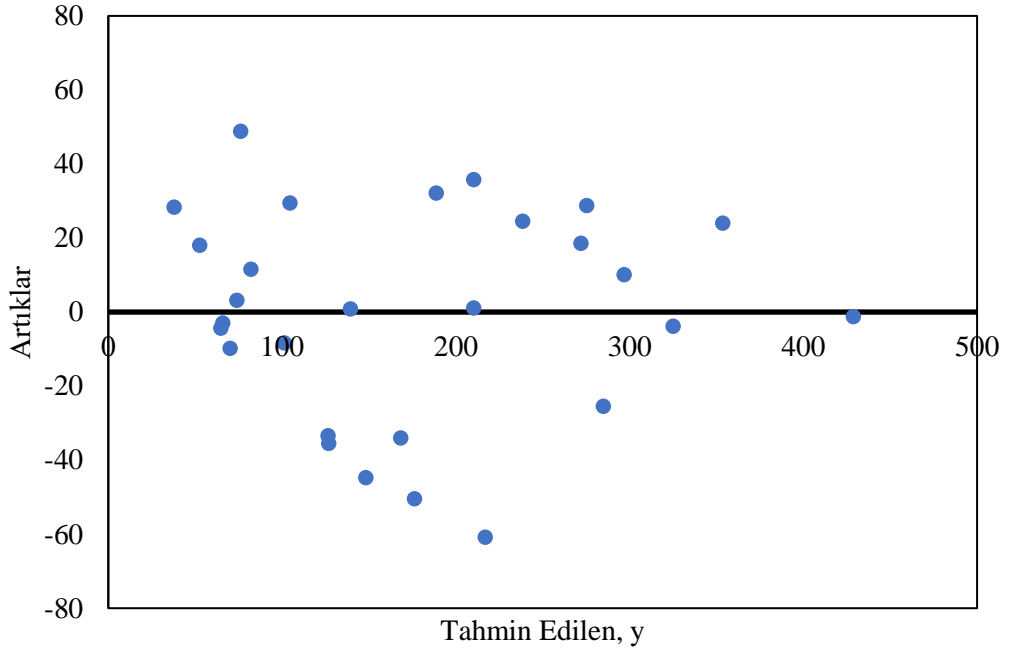
Modelde pozitif katsayılara sahip faktörlerin adsorpsiyon kapasitesiyle doğru orantılı olduğu, negatif katsayılara sahip faktörlerin ise adsorpsiyon kapasitesiyle ters orantılı olduğunu göstermektedir. Bu durumda, ana parametreler adsorpsiyon kapasitesiyle doğru orantılı iken, yalnızca başlangıç MM konsantrasyonunun ikinci dereceden teriminin adsorpsiyon kapasitesiyle ters orantılı olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi, MM'nin başlangıç konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak

değişmektedir. MM boya konsantrasyonu arttıkça sulu çözelti ile katı yüzey arasındaki kütle transfer direncinin azaldığı bilinmektedir. MM konsantrasyonu arttıkça, MM boya moleküllerinin başlangıç sayısının mevcut yüzey alanına oranı artar, böylece fraksiyonel adsorpsiyon başlangıç konsantrasyonuna bağlı hale gelir [105].

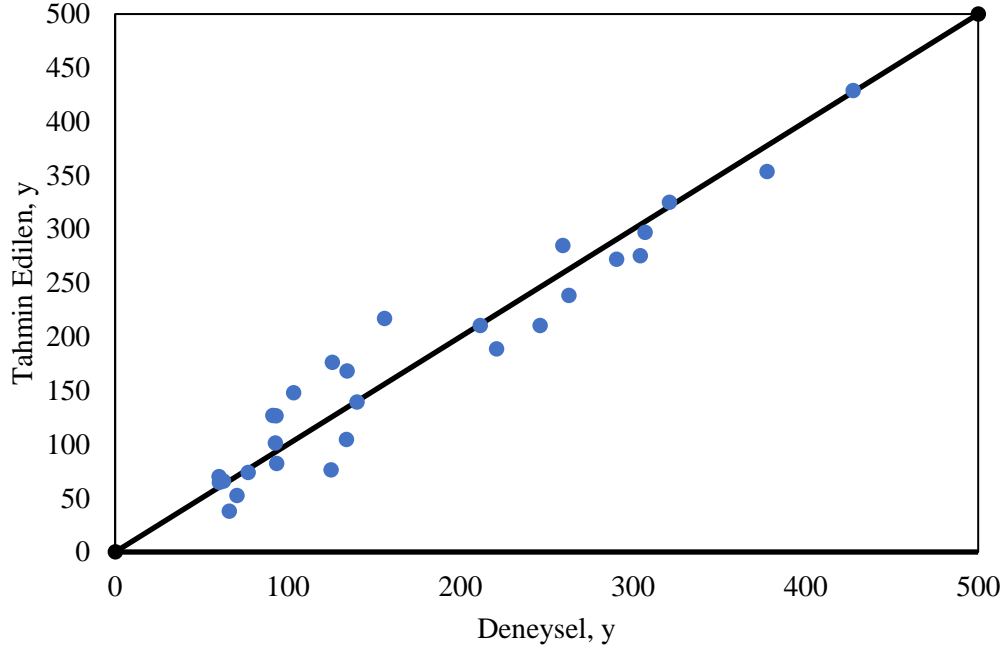
Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen ikinci önemli parametre ise pH değeri olarak elde edilmiştir. pH değeri arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin pH değeriyle doğru orantılı olduğu model denklem ile de desteklenmektedir.

Parametrelerin bireysel etkileri karşılaştırıldığında, adsorpsiyon kapasitesini en az etkileyen parametrenin, model denklemindeki katsayısı en küçük faktör olan temas süresi olduğu görülmektedir. Model denklemde temas süresinin pozitif katsayısı, temas süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin doğru orantılı olduğunu göstermektedir. Çözeltiden katı yüzeye olan kütle transferi, dengeye ulaşıncaya kadar zamanla artmaktadır, dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi zamanla artmış olmaktadır.

Model denklemin uygunluğunu desteklemek için artık grafikleri değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili artık grafik Şekil 5.7’de verilmiştir. Şekil 5.7’den görüldüğü üzere, adsorpsiyon kapasitesine ait artıkların dağılımı, normal dağılıma uygundur. Böylece önerilen model denkleminin, çalışılan deneysel koşullarda uygun olduğu görülmüştür. Model denklemden elde edilen veriler, deneysel verilerle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir (Şekil 5.8). Modelden elde edilen değerlerin deneysel değerlerle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.8).



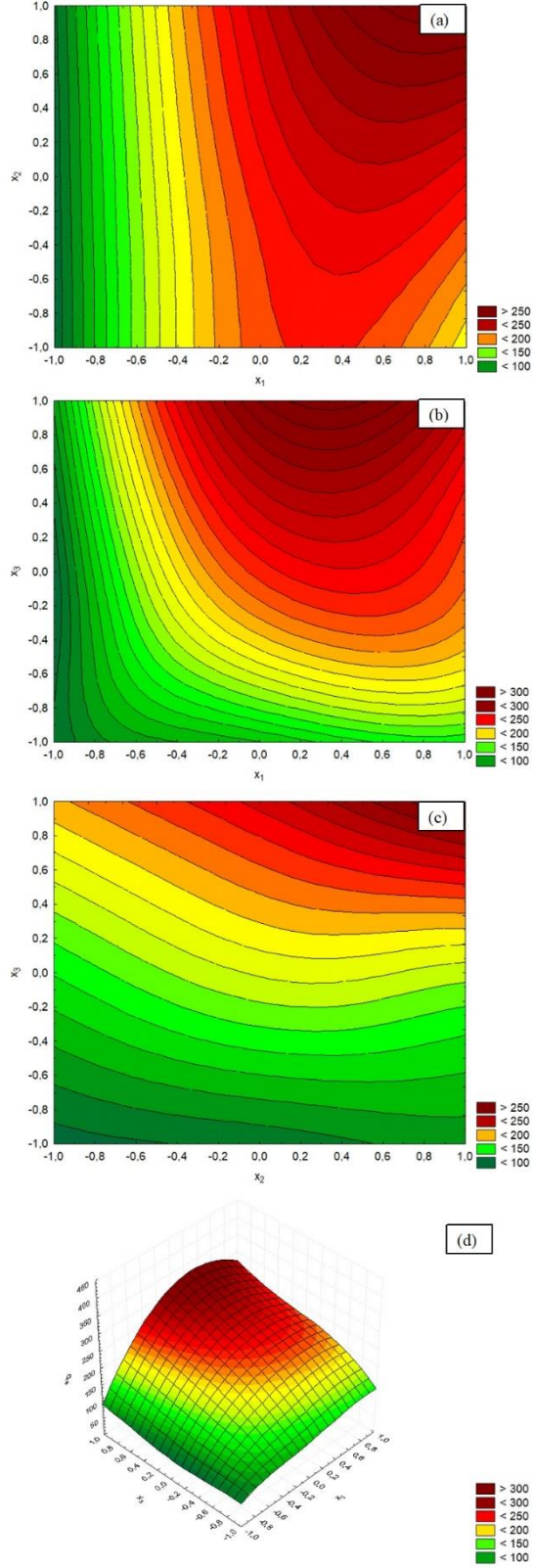
Şekil 5.7 Adsorpsiyon kapasitesi için artık grafikleri



Şekil 5.8 Deneyden elde edilen ve model denklikten elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri arasındaki ilişki

Proses parametrelerinin ikili etkileşimini değerlendirmek için çizilen kontur ve yüzey grafikleri Şekil 5.9'da verilmiştir. Şekil 5.9a, MM başlangıç konsantrasyonu (x_1) ve temas süresi (x_2)'nin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 5.9b, MM başlangıç konsantrasyonu-pH değeri etkisini, Şekil 5.9c ise temas süresi-pH değeri etkisini göstermektedir. Kontur grafikleri incelendiğinde, tüm parametrelerin adsorpsiyon kapasitesiyle doğrudan orantılı olduğu görülmektedir. Kontur grafikleri, elde edilen model denklemiyle tutarlı sonuçlar vermektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 30 dakika süresince pH 9'da MM'nin başlangıç konsantrasyonu = 100 ppm'de 427,50 olarak elde edilmiştir (Tablo 5.1). Minimum adsorpsiyon kapasitesi, pH 7'de ve 10 ppm MM konsantrasyonunda 2 dakika sonunda 60,26 (Tablo 5.1) olarak elde edilmiştir. İncelenen deneysel koşullar altında, adsorpsiyon kapasitesi tüm önemli parametreleri içeren ikinci dereceden bir polinom denklemi ile tanımlanmıştır.

Kontur grafiklerinden görülebileceği gibi, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmak için faktörlerin en yüksek değerlerinde çalışmak gerekmektedir. Elde edilen model denklemine (Denklemler 5.2) parametrelerin katsayılarının pozitif olması bu durumu desteklemektedir.



Şekil 5.9 Adsorpsiyon kapasitesinin kontur ve yüzey çizimleri

6

SONUÇ

Bu çalışmada birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan rGO/LDH kompoziti, MM'nin gideriminde kullanılmış ve çeşitli değişkenlerin adsorpsiyon üzerindeki etkisi deneysel tasarım uygulanarak incelenmiştir. Proses parametrelerinin boyar madde uzaklaştırma verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri deneysel tasarım yöntemi BBD ile değerlendirilmiştir. MM başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve pH proses parametreleri olarak seçilmiştir. MM başlangıç konsantrasyonunun belirtilen koşullar altında adsorpsiyon süreci üzerindeki en önemli etkiye sahip olduğu elde edilmiştir. MM başlangıç konsantrasyonunun, MM giderim verimliliği üzerinde negatif bir etkiye sahip olduğu gözlemlenirken, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğu saptanmıştır. Elde edilen model denklemleri ile pH'ın, adsorpsiyonu etkileyen en önemli ikinci parametre olduğunu gözlemlenmiştir. Boya giderim verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesinin pH ile doğrudan orantılı olduğu görülmüştür. pH, adsorpsiyon sürecini pozitif yönde etkilemiştir. Temas süresi, boyar madde uzaklaştırma verimliliğini ve adsorpsiyon kapasitesini pozitif yönde etkilemektedir. Temas süresi arttıkça boyar madde giderim verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi de artış göstermiştir.

Model denklemleri, çoklu regresyon kullanılarak ANOVA analizi ile değerlendirilmiştir. Yüksek F değerleri ve $p < 0,05$ olması, önerilen model denklemin uygulanan yöntemi açıklayabileceğini göstermektedir. Ayrıca, korelasyon katsayıları %97,6 (MM giderim verimliliği için) ve %96,4 (adsorpsiyon kapasitesi için), verilerin önerilen model denklemi ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Elde edilen denklemlerde, parametrelerin tek başlarına ve birbirleriyle etkileşimleri değerlendirilmiştir. Önerilen model denkleminin uygunluğu grafiklerle desteklenmiştir. Proses değişkenlerinin etkilerini görmek için

Çizilen kontur ve yüzey grafiklerinin model denklemiyle uyumlu olduğu görülmüştür. Maksimum MM giderim verimliliği, pH 9'da 30 dakika boyunca 10 ppm MM konsantrasyonunda elde edilmiştr. Diğer taraftan, en düştük boya giderim yüzdesi değeri 100 ppm, MM konsantrasyonunda 2 dakikada pH 5'teyken elde edilmiştr. Adsorpsiyon kapasitesi, parametrelerin en yüksek değerinde (pH 9'da 30 dakika boyunca 100 ppm MM konsantrasyonu) maksimum değere ulaştırmıştır.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, rGO/LDH kompozitiyle sulu çözeltiden MM'nin etkin bir şekilde uzaklaştırdığı ve deneysel tasarıma dayalı uygun bir model denklemin elde edildiği görülmüştür. Ayrıca BBD'nin, MM boyar madde gideriminde çalışma koşullarının optimize edilmesi için kullanılabileceği açıkça görülmektedir. Bu başarılı uygulama, kompozitin boya giderimi için etkili bir adsorban olarak potansiyelini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, sentezlenen kompozitin evre uygulamalarında çeşitli ayırma ve saflaştırma süreçlerinde adsorban olarak kullanımı önerilmektedir.

- [1] K. S. Novoselov, "Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, p. 837, Aug. 2011, doi: 10.1103/RevModPhys.83.837.
- [2] N. Camara, G. Rius, J.-R. Huntzinger, A. Tiberj, N. Mestres, P. Godignon, and J. Camassel, "Selective epitaxial growth of graphene on SiC," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 12, p. 123503, 2008, doi: 10.1063/1.2988645.
- [3] Y. Geng, S. J. Wang, and J.-K. Kim, "Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, no. 2, pp. 592–598, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.04.005.
- [4] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 90, pp. 75–127, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [5] M. Ezawa, "Graphene nanoribbon and graphene nanodisk," *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostruct.*, vol. 40, no. 5, pp. 1421–1423, 2008, doi: 10.1016/j.physe.2007.09.031.
- [6] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, I. A. Aksay, et al., "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 17, pp. 8535–8539, 2006.
- [7] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nanoscience and Technology*, pp. 11–19, 2009, doi: 10.1142/9789814287005_0002.
- [8] A. Bedeloğlu and M. Taş, "Grafen ve grafen üretim yöntemleri," *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, [Çevrimiçi].
- [9] J. Phiri, P. Gane, and T. C. Maloney, "General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 215, pp. 9–28, 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2016.10.004.
- [10] X. Huang, X. Qi, F. Boey, and H. Zhang, "Graphene-based composites," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 666–686, 2012, doi: 10.1039/c1cs15078b.
- [11] Y. W. Sun, D. G. Papageorgiou, C. J. Humphreys, D. J. Dunstan, P. Puech, J. E. Proctor, A. San-Miguel, et al., "Mechanical properties of graphene," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 8, no. 2, p. 021310, 2021, doi: 10.1063/5.0040578.
- [12] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, "Production, properties and potential of graphene," *Carbon*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.01.058.
- [13] R. C. Sinclair, J. L. Suter, and P. V. Coveney, "Micromechanical exfoliation of graphene on the atomistic scale," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019. DOI: 10.1039/C8CP07796G.

- [14] K. S. Novoselov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004. DOI: 10.1126/science.1102896.
- [15] P. Das, S. Ibrahim, K. Chakraborty, et al., "Stepwise reduction of graphene oxide and studies on defect-controlled physical properties," *Sci. Rep.*, vol. 14, p. 294, 2024. DOI: 10.1038/s41598-023-51040-0.
- [16] S. C. Ray, *Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide*, 1st ed. Elsevier, 2015, pp. 39–55. DOI: 10.1016/B978-0-323-37521-4.00002-9.
- [17] C. K. Chua and M. Pumera, "Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 291–312, 2014. DOI: 10.1039/c3cs60303b.
- [18] S. Park and R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 217–224, 2009. DOI: 10.1038/nnano.2009.58.
- [19] S. Pei and H.-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [20] Q.-Q. Huang, Y.-E. Wen, H. Bai, Z. Zhang, and Y. Jiang, "Spontaneous adsorption of graphene oxide on multiple polymeric surfaces," *Langmuir*, vol. 37, no. 29, pp. 8829–8839, 2021. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c01214.
- [21] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010. DOI: 10.1002/adma.201001068.
- [22] Y. Si and E. T. Samulski, "Synthesis of water soluble graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 1679–1682, 2008. DOI: 10.1021/nl080604h.
- [23] W. Chen, L. Yan, and P. R. Bangal, "Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves," *Carbon*, vol. 48, no. 4, pp. 1146–1152, 2010. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.037.
- [24] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010. DOI: 10.1039/B917103G.
- [25] L. E. Cherian, K. S. Kumar, and S. Thomas, "Graphene-based hybrid nanomaterials: Synthesis, properties and applications," in *Graphene-Based Hybrid Materials: Synthesis, Properties and Applications*, 1st ed., Elsevier, 2018, pp. 1–48. DOI: 10.1016/B978-0-12-813704-8.00001-4.
- [26] M. Quintana, E. Vazquez, and F. L. Fierro, "Functionalization of graphene derivatives with organic molecules," in *Graphene Chemistry: Theoretical Perspectives*, Wiley, 2013, pp. 69–124. DOI: 10.1002/9781118734256.ch3.
- [27] D. R. Dreyer, H.-P. Jia, and C. W. Bielawski, "Graphene oxide: A convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 38, pp. 6813–6816, 2010. DOI: 10.1002/anie.201002160.
- [28] J. Yan, Z. Fan, T. Wei, W. Qian, M. Zhang, and F. Wei, "Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO₂ composites as supercapacitor electrodes," *Carbon*, vol. 48, no. 13, pp. 3825–3833, 2010. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.06.047.

- [29] C. J. Zhang, D. Chen, R. R. Ghosh, and K. P. Loh, "Graphene and graphene oxide for water remediation and purification," in *Graphene-Based Nanotechnologies for Energy and Environmental Applications*, 1st ed., Elsevier, 2019, pp. 323–355. DOI: 10.1016/B978-0-08-102509-3.00013-2.
- [30] M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner, "Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors," *Science*, vol. 335, no. 6074, pp. 1326–1330, 2012. DOI: 10.1126/science.1216744.
- [31] T. Seyller, A. Bostwick, K. V. Emtsev, K. Horn, L. Ley, J. L. McChesney, ... F. Speck, "Epitaxial Graphene: A New Material," *Phys. Status Solidi B*, vol. 245, no. 7, pp. 1436–1446, 2008.
- [32] H. Tetlow, J. Posthuma De Boer, I. J. Ford, D. D. Vvedensky, J. Coraux, and L. Kantorovich, "Growth of Epitaxial Graphene: Theory and Experiment," *Phys. Rep.*, vol. 542, no. 3, pp. 195–295, 2014.
- [33] A. Mattausch and O. Pankratov, "Ab Initio Study of Graphene on SiC," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 7, 2007.
- [34] K. E. Whitener and P. E. Sheehan, "Graphene Synthesis," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 46, pp. 25–34, 2014.
- [35] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, "Intercalation Compounds of Graphite," *Adv. Phys.*, vol. 51, no. 1, pp. 1–186, 2002.
- [36] N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, G. Gu, and S. Xu, "Large Scale Synthesis of N-Doped Multi-Layered Graphene Sheets by Simple Arc-Discharge Method," *Carbon*, vol. 48, no. 1, pp. 255–259, 2010.
- [37] B. Sun, L. Feng, Z. Shi, and G. Gu, "Improved Extraction of Metallofullerenes with DMF at High Temperature," *Carbon*, vol. 40, no. 9, pp. 1591–1595, 2002.
- [38] G. Santamaría-Juárez, E. Gomez Barojas, E. Quiroga-González, E. Sánchez-Mora, M. Quintana, and J. D. Santamaría-Juárez, "Safer Modified Hummers' Method for the Synthesis of Graphene Oxide with High Quality and High Yield," *Mater. Res. Express*, 2019. DOI: 10.1088/2053-1591/ab4cbf.
- [39] A. A. Olorunkosebi, M. A. Eleruja, A. V. Adedeji, B. Olofinjana, O. Fasakin, E. Omotoso, ... N. Manyala, "Optimization of Graphene Oxide through Various Hummers' Methods and Comparative Reduction Using Green Approach," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 117, p. 108456, 2021. DOI: 10.1016/j.diamond.2021.108456.
- [40] A. C. Ribeiro, B. E. Piske, V. R. Wiggers, and E. G. C. Neiva, "Exploring Hummers Approach for Graphene Oxide Synthesis and Industrial Viability," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 15, no. 2, 2024. DOI: 10.18178/ijcea.2024.15.2.814.
- [41] A. Zhou, T. Yu, X. Liang, and S. Yin, "H₂O₂-Free Strategy Derived from Hummers Method for Preparing Graphene Oxide with High Oxidation Degree," *FlatChem*, vol. 38, p. 100487, 2023. DOI: 10.1016/j.flatc.2023.100487.
- [42] M. Sieradzka, C. Slusarczyk, W. Binia's, and R. Fryczkowski, "The Role of the Oxidation and Reduction Parameters on the Properties of the Reduced Graphene Oxide," *Coatings*, vol. 11, p. 166, 2021. DOI: 10.3390/coatings11020166.
- [43] M. S. Samuel, J. Bhattacharya, S. Raj, N. Santhanam, H. Singh, and N. D. Pradeep Singh, "Efficient Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution

Using Chitosan Grafted Graphene Oxide (CS-GO) Nanocomposite,” *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.09.17.

[44] B. Esencan Turkaslan and M. Filiz Aydin, “Optimizing Parameters of Graphene Derivatives Synthesis by Modified Improved Hummers,” *Math. Methods Appl. Sci.*, 2020. DOI: 10.1002/mma.6704.

[45] M. Sharifi-Bonab, S. Aber, D. Salari, and F. Khodam, “Synthesis of CoZnAl-LDH/GO Nanocomposite for the Removal of Methylene Blue: Kinetic, Thermodynamic, and Isotherm Studies,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 2019. DOI: 10.1002/ep.13316.

[46] K. Tewatia, A. Sharma, M. Sharma, and A. Kumar, “Synthesis of Graphene Oxide and Its Reduction by Green Reducing Agent,” *Mater. Today: Proc.*, 2020. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.09.294.

[47] A. Mani, P. Tambe, and A. Rahaman, “Flexural Properties of Multiscale Nanocomposites Containing Multiwalled Carbon Nanotubes Coated Glass Fabric in Epoxy/Graphene Matrix,” *Compos. Interfaces*, 2019. DOI: 10.1080/09276440.2019.1569396.

[48] R. S. Edwards and K. S. Coleman, “Graphene Synthesis: Relationship to Applications,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 38–51, 2013. DOI: 10.1039/c2nr32629a.

[49] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krasheninnikov, “Structural Defects in Graphene,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 26–41, 2010.

[50] A. Jiříčková, O. Jankovský, Z. Sofer, and D. Sedmidubský, “Synthesis and Applications of Graphene Oxide,” *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 3, p. 920, 2022. DOI: 10.3390/ma15030920.

[51] H. Boumeriame, E. S. Da Silva, A. S. Cherevan, T. Chafik, J. L. Faria, and D. Eder, “Layered Double Hydroxide (LDH)-Based Materials: A Mini-Review on Strategies to Improve the Performance for Photocatalytic Water Splitting,” *J. Energy Chem.*, vol. 64, pp. 406–431, 2022. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.04.050.

[52] A. Tiwari and M. Syväjärvi (Eds.), *Advanced Materials for Agriculture, Food, and Environmental Safety*, 2014. DOI: 10.1002/9781118773857.

[53] M. Khorshidi, S. Asadpour, N. Sarmast, and M. Dinari, “A Review of the Synthesis Methods, Properties, and Applications of Layered Double Hydroxides/Carbon Nanocomposites,” *J. Mol. Liq.*, vol. 348, p. 118399, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118399.

[54] J. Mittal, “Recent Progress in the Synthesis of Layered Double Hydroxides and Their Application for the Adsorptive Removal of Dyes: A Review,” *J. Environ. Manag.*, vol. 295, p. 113017, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113017.

[55] E. Bernard, W. J. Zucha, B. Lothenbach, and U. Mäder, “Stability of Hydrotalcite (Mg-Al Layered Double Hydroxide) in Presence of Different Anions,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 152, p. 106674, 2022. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106674.

[56] P. Wang, X. Zhang, B. Zhou, F. Meng, Y. Wang, and G. Wen, “Recent Advance of Layered Double Hydroxides Materials: Structure, Properties, Synthesis, Modification and Applications of Wastewater Treatment,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 6, p. 111191, 2023. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111191.

- [57] H. N. Tran et al., “Adsorption Mechanism of Hexavalent Chromium onto Layered Double Hydroxides-Based Adsorbents: A Systematic In-Depth Review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 373, pp. 258–270, 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.018.
- [58] S. Mallakpour, M. Hatami, and C. M. Hussain, “Recent Innovations in Functionalized Layered Double Hydroxides: Fabrication, Characterization, and Industrial Applications,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, p. 102216, 2020. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102216.
- [59] V. Rives, M. del Arco, and C. Martín, “Intercalation of Drugs in Layered Double Hydroxides and Their Controlled Release: A Review,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 88–89, pp. 239–269, 2014. DOI: 10.1016/j.clay.2013.12.002.
- [60] M. J. Mochane, S. I. Magagula, J. S. Sefadi, E. R. Sadiku, and T. C. Mokhena, “Morphology, Thermal Stability, and Flammability Properties of Polymer-Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: A Review,” *Crystals*, vol. 10, no. 7, p. 612, 2020. DOI: 10.3390/cryst10070612.
- [61] Z. Xu et al., “Insight into Ion Exchange Behavior of LDHs: Asynchronous Chloride Adsorption and Intercalated Ions Release Processes,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 147, p. 105433, 2024. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105433.
- [62] D. Fang et al., “New Insights into the Arrangement Pattern of Layered Double Hydroxide Nanosheets and Their Ion-Exchange Behavior with Phosphate,” *Chem. Eng. J.*, vol. 441, p. 136057, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136057.
- [63] M. Yadollahi, H. Namazi, and M. Aghazadeh, “Antibacterial Carboxymethyl Cellulose/Ag Nanocomposite Hydrogels Cross-Linked with Layered Double Hydroxides,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 79, pp. 269–277, 2015.
- [64] Z. Zhang, J. Qin, W. Zhang, Y. T. Pan, D. Y. Wang, and R. Yang, “Synthesis of a Novel Dual Layered Double Hydroxide Hybrid Nanomaterial and Its Application in Epoxy Nanocomposites,” *Chem. Eng. J.*, vol. 381, p. 122777, 2020.
- [65] N. Mushahary et al., “Recent Developments on Graphene Oxide and Its Composite Materials: From Fundamentals to Applications in Biodiesel Synthesis, Adsorption, Photocatalysis, Supercapacitors, Sensors and Antimicrobial Activity,” *Results Surf. Interfaces*, vol. 15, p. 100225, 2024.
- [66] A. Di Michele, E. Boccalon, F. Costantino, M. Bastianini, R. Vivani, and M. Nocchetti, “Insight into the Synthesis of LDH Using the Urea Method: Morphology and Intercalated Anion Control,” *Dalton Trans.*, 2024. DOI: 10.1039/D4DT01529K.
- [67] A. Grover et al., “Zn-Al Layered Double Hydroxides Intercalated with Surfactant: Synthesis and Applications for Efficient Removal of Organic Dyes,” *J. Clean. Prod.*, vol. 240, p. 118090, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118090.
- [68] X. Duan and D. G. Evans, *Layered Double Hydroxides*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. K. El Hassani et al., “Effect of Morphological Properties of Layered Double Hydroxides on Adsorption of Azo Dye Methyl Orange: A Comparative Study,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 140, pp. 124–131, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2017.02.010.

- [69] S. Daniel and S. Thomas, "Layered Double Hydroxides: Fundamentals to Applications," *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*, pp. 1–76, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-08-101903-0.00001-5.
- [70] N. Chubar et al., "Applications Versus Properties of Mg–Al Layered Double Hydroxides Provided by Their Synthesis Methods: Alkoxide and Alkoxide-Free Sol–Gel Syntheses and Hydrothermal Precipitation," *Chem. Eng. J.*, vol. 234, pp. 284–299, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.08.097.
- [71] I. Mohammadi, T. Shahrabi, M. Mahdavian, and M. Izadi, "Zn-Al Layered Double Hydroxide as an Inhibitive Conversion Coating Developed on AA2024-T3 by One-Step Hydrothermal Crystallization: Crystal Structure Evolution and Corrosion Protection Performance," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 409, p. 126882, 2021. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.126882.
- [72] Y. Chen et al., "One-Step In Situ Synthesis of Graphene Oxide/MgAl-Layered Double Hydroxide Coating on a Micro-Arc Oxidation Coating for Enhanced Corrosion Protection of Magnesium Alloys," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 413, p. 127083, 2021. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127083.
- [73] B. A. Barnard and F. J. W. J. Labuschagné, "Exploring the Wet Mechanochemical Synthesis of Mg-Al, Ca-Al, Zn-Al and Cu-Al Layered Double Hydroxides from Oxides, Hydroxides and Basic Carbonates," *Crystals*, vol. 10, no. 10, p. 954, 2020. DOI: 10.3390/cryst10100954.
- [74] A. Fahami, F. S. Al-Hazmi, A. A. Al-Ghamdi, W. E. Mahmoud, and G. W. Beall, "Structural Characterization of Chlorine Intercalated Mg-Al Layered Double Hydroxides: A Comparative Study Between Mechanochemistry and Hydrothermal Methods," *J. Alloys Compd.*, vol. 683, pp. 100–107, 2016. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.05.032.
- [75] L. N. Stepanova et al., "The Study of Structural, Textural and Basic Properties of MgAl- and LiAl-LDH Prepared by Mechanochemical Method," *Catal. Today*, 2019. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.04.069.
- [76] S. Velusamy, A. Roy, S. Sundaram, and T. Kumar Mallick, "A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment," *The Chem. Rec.*, vol. 21, no. 7, pp. 1570–1610, 2021.
- [77] J. H. Franco et al., "Influence of Auxochrome Group in Disperse Dyes Bearing Azo Groups as Chromophore Center in the Biotransformation and Molecular Docking Prediction by Reductase Enzyme: Implications and Assessment for Environmental Toxicity of Xenobiotics," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 160, pp. 114–126, 2018. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.04.066.
- [78] K. Singha, P. Pandit, S. Maity, and S. Rajan Sharma, "Chapter 11: Harmful Environmental Effects for Textile Chemical Dyeing Practice," in *Environmental Effects of Textile Chemical Dyeing*, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-323-85204-3.00005-1.
- [79] Z. Yang et al., "Magnetic Nanomaterial Derived from Graphene Oxide/Layered Double Hydroxide Hybrid for Efficient Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 408, pp. 25–32, 2013. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.07.011.

- [80] M. G. El-Desouky et al., “Effective Methods for Removing Different Types of Dyes – Modelling Analysis, Statistical Physics Treatment and DFT Calculations: A Review,” *Desalination Water Treat.*, vol. 280, pp. 89–127, 2022. DOI: 10.5004/dwt.2022.29029.
- [81] F. Mashkooor and A. Nasar, “Magsorbents: Potential Candidates in Wastewater Treatment Technology – A Review on the Removal of Methylene Blue Dye,” *J. Magnetism Magn. Mater.*, p. 166408, 2020. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166408.
- [82] A. Dabrowski, “Adsorption from Theory to Practice,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, pp. 135–224, 2001.
- [83] Q. Kong et al., “Strategies to Improve the Adsorption Properties of Graphene-Based Adsorbent Towards Heavy Metal Ions and Their Compound Pollutants: A Review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 415, p. 125690, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125690.
- [84] Jaya T. Varkey, "International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics," *Int. J. Thermodyn. Chem. Kinet.*, vol. 1, no. 1, pp. 1-10, Jan. 2015, doi: 10.37628/IJTCK.
- [85] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, “Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, p. 122383, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- [86] B. Djahed, E. Shahsavani, F. Khalili Naji, and A. H. Mahvi, “A Novel and Inexpensive Method for Producing Activated Carbon from Waste Polyethylene Terephthalate Bottles and Using It to Remove Methylene Blue Dye from Aqueous Solution,” *Desalination Water Treat.*, vol. 57, no. 21, pp. 9871–9880, 2015. DOI: 10.1080/19443994.2015.1033647.
- [87] S. J. Allen, G. McKay, and J. F. Porter, “Adsorption Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Peat in Single and Binary Component Systems,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 280, no. 2, pp. 322–333, 2004. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.078.
- [88] F. Gimbert et al., “Adsorption Isotherm Models for Dye Removal by Cationized Starch-Based Material in a Single Component System: Error Analysis,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 1, pp. 34–46, 2008.
- [89] M. T. Yagub et al., “Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, 2014. DOI: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [90] F.-C. Wu et al., “A New Linear Form Analysis of Redlich–Peterson Isotherm Equation for the Adsorptions of Dyes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 1, pp. 21–27, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.006.
- [91] K. Al-Sou’od, “Adsorption Isotherm Studies of Chromium (VI) from Aqueous Solutions Using Jordanian Pottery Materials,” *APCBEE Procedia*, vol. 1, pp. 116–125, 2012. DOI: 10.1016/j.apcbee.2012.03.02.
- [92] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, pp. 1339, 1958.
- [93] W. Xu et al., “The Flame Retardancy and Smoke Suppression Effect of a Hybrid Containing Dihydrogen Phosphate Anion Modified Reduced Graphene Oxide/Layered Double Hydroxide on Epoxy Resin,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 32, pp. 19662–19673, 2017.

- [94] S. Yilmaz, M., "Synthesis of Novel Amine Modified Hollow Mesoporous Silica@Mg-Al Layered Double Hydroxide Composite and Its Application in CO₂ Adsorption," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 245, pp. 109–117, 2017. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.077.
- [95] R. Subramaniam and S. Kumar Ponnusamy, "Novel Adsorbent from Agricultural Waste (Cashew Nut Shell) for Methylene Blue Dye Removal: Optimization by Response Surface Methodology," *Water Resour. Ind.*, vol. 11, pp. 64–70, 2015.
- [96] N. T. T. Vy et al., "Experimental Design Modelling and Optimization of the Intercalation of Levofloxacin and Salicylic Acid into the Structure of ZnAl-LDH by Response Surface Method: In Vitro Study of Release Kinetics, Antibacterial and Anti-Inflammatory Activities," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 35, no. 5, 2024. DOI: 10.21577/0103-5053.20230180.
- [97] Y. S. Yi et al., "Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design in Optimizing the Preparation Conditions of Vinyltriethoxysilane Modified Silicalite/Polydimethylsiloxane Hybrid Pervaporation Membranes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 71, no. 2, pp. 252–262, 2010.
- [98] S. Afroze et al., "Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Novel Biomass Eucalyptus Sheathiana Bark: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamics and Mechanism," *Desalination Water Treat.*, vol. 57, no. 13, pp. 5858–5878, 2016.
- [99] M. Yang et al., "Rapid, Efficient Phase Pure Synthesis of Ca₂AlNO₃ Layered Double Hydroxide," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 2, pp. 500–504, 2016. DOI: 10.1039/c5ta08562d.
- [100] Q. Wu et al., "Delamination and Restacking of a Layered Double Hydroxide with Nitrate as Counter Anion," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 44, pp. 4695, 2005. DOI: 10.1039/b511184f.
- [101] S. Hou et al., "Formation of Highly Stable Dispersions of Silane-Functionalized Reduced Graphene Oxide," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 501, no. 1–3, pp. 68–74, 2010. DOI: 10.1016/j.cplett.2010.10.051.
- [102] S. Kirboga and M. Öner, "Investigating the Effect of Ultrasonic Irradiation on Synthesis of Calcium Carbonate Using Box-Behnken Experimental Design," *Powder Technol.*, vol. 308, pp. 442–450, 2017.
- [103] H. S. AlSalem et al., "Adsorption and Removal of Pb (II) via Layer Double Hydroxide Encapsulated with Chitosan; Synthesis, Characterization, Adsorption Isotherms, Kinetics, Thermodynamics, & Optimization via Box-Behnken Design," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 283, Part 1, pp. 137517, Dec. 2024. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.137517.
- [104] M. Chen et al., "Highly Efficient and Rapid Adsorption of Methylene Blue Dye onto Vinyl Hybrid Silica Nano-Cross-Linked Nanocomposite Hydrogel," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 613, 2021.
- [105] Y. S. Raja, M. F. R. Samsudin, and S. Sufian, "Development of the Low-Cost and Green Hibiscus Cannabinus Bioadsorbent for the Removal of Dye in Wastewater," *Arab J. Sci. Eng.*, vol. 46, no. 7, pp. 6349–6358, 2021.

- [106] E. Danso-Boateng et al., “Response Surface Modelling of Methylene Blue Adsorption onto Seaweed, Coconut Shell and Oak Wood Hydrochars,” *Water* (Switzerland), vol. 15, no. 5, 2023.
- [107] M. C. Holliday, D. R. Parsons, and S. H. Zein, “Agricultural Pea Waste as a Low-Cost Pollutant Biosorbent for Methylene Blue Removal: Adsorption Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies,” *Biomass Convers. Biorefin.*, vol. 14, no. 5, pp. 6671–6685, 2024.
- [108] M. A. Bezerra et al., “Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry,” *Talanta*, Elsevier, 2008, pp. 965–977.
- [109] X. Han et al., “Optimization of Preparation Conditions of Activated Carbon from the Residue of Desilicated Rice Husk Using Response Surface Methodology,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 31, no. 10, pp. 1810–1817, 2014.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. S. Dicle, S. Kırboğa Okumuş, and M. S. Yılmaz, "Investigation of the Effect of Graphene-Based Composite on Dye Removal," presented at the 21st International Scientific Research Congress (UBAK), Ankara, Turkey, Oct. 13, 2024.

