ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI YÖNTEMLER KULLANILARAK GRAFEN OKSİT SENTEZİNİN KARAKTERİZASYONU

Aboubakar IBRAHIM MOHAMED

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2021

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Aboubaker IBRAHIM MOHAMED tarafından hazırlanan **"Farklı Yöntemler Kullanılarak Grafen Oksit Sentezin Karakterizasyonu"** adlı tez çalışması 24/12/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

Jüri Üyeleri **:**

Başkan **:** Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye **:** Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Üye **:** Dr. Öğr. Üyesi Semahat DORUK
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. İbrahim ÇİFTÇİ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "**Farklı Yöntemler Kullanılarak Grafen Oksit Sentezin Karakterizasyonu**" konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (24/12/2021).

Aboubaker IBRAHIM MOHAMED

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI YÖNTEMLER KULLANILARAK GRAFEN OKSİT SENTEZİN KARAKTERİZASYONU

Aboubaker IBRAHIM MOHAMED

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

Grafitten grafen oksit sentezinde, Brodie, Staudemeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemlerinin, kıyaslanmasının hedeflendiği bu çalışma, dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada Brodie yöntemi, ikinci aşamada Staudenmeair yöntemi, üçüncü aşamada Hummers yöntemi ve son aşamada ise Modifiye Hummers yöntemi ile çalışılmıştır. Her aşamada deney öncesinde grafite uygulanan üç farklı ön işlemin etkisi üzerinde yoğunlaşılmıştır. Birinci durumda grafite herhangi bir ön işlem yapılmamıştır. İkinci durumda grafite ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Üçüncü durumda ise grafit örneği 200ºC'de 3 saat boyunca ön ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit sentezinin karakterizasyonu için altı adet kalite kriteri incelenmiştir. İncelenen kalite kriterleri sırasıyla, EDX analiziyle; karbonun oksijene atomik oranı (C/O), RAMAN analizi ile D piki yoğunluğunun G piki yoğunluğuna oranı (ID/IG), BET analizi ile yüzey alanı ölçümü (YA), ZETA-SIZER analizi ile parçaçık boyutu dağılım (PB) analizi, polidispersite indeks (PDI) değeri ve zeta potensiyeli (ZP) ölçümü olarak belirlenmiştir. Kalite kriterlerinin performansları birlikte değerlendirildiğinde, Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen grafen oksitin perfomansı diğer yöntemlere göre sentezlenen grafen oksitten çok daha iyi çıkmıştır. Bu şartlara göre C/O = 1,81, ID/IG = 0,74, Y.A = 42,54 m^2/g, PB = 128 nm, PDI = 0,54, ZP = - 40,10 mV olarak elde edilmiştir.

2021, 66 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Grafit, Grafen oksit, Brodie yöntemi, Staudenmeair yöntemi, Hummers yöntemi, Modifiye Hummers yöntemi

ABSTRACT

Master of Science Thesis

CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE SYNTHESIS USING DIFFERENT METHODS

Aboubakar İBRAHİM MOHAMED

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

This study, which aims to compare the methods of Brodie, Staudemeair, Hummers, and Modified Hummers in graphene oxide synthesis from graphite, consists of four stages. In the first step, the Brodie Method, the Staudenmeair Method in the second step, the Hummers Method in the third step, and the Modified Hummers Method in the last step, graphene oxide synthesis has been studied using the Modified Hummers Method in the second stage. At each stage, the effect of three different pretreatments applied to graphite has concentrated on the effect of the experiment. In the first case, no pre-treatment of graphite has carried out. In the second case, graphite has applied to the ultrasonication process. In the third case, the graphite sample is preheated at 200ºC for 3 hours. Six quality criteria have been analyzed for the characterization of graphene oxide synthesis. The quality criteria have been analyzed, the atomic ratio of carbon to oxygen (C/O) by EDX analysis, the ratio of the peak density D to the peak density G (ID/IG) by RAMAN analysis, surface area measurement (YA) by BET analysis, particle size distribution (PB) analysis, polydispersity indeks (PDI) value and zeta potential (ZP) by ZETA-SIZER analysis. The performance of the quality criteria has evaluated together, the performance of the GO-MH1 coded experiment is better than other experiments. According to this condition, C/O = 1.81, ID/IG = 0.74, Y.A = 42.54 m^2/g, PB = 128 nm, PDI = 0.54, ZP = -40.10 mV,.

2021, 66 pages

Keywords: Graphite, Graphene oxide, Brodie method, Staudenmeair method, Hummers method, Modified Hummers method

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Farklı Yöntemler Kullanılarak Grafen Oksit Sentezinin Karakterizasyonu adlı bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümünde, yüksek lisans tez çalışması olarak hazırlanmıştır. Başlangıç aşamasından, çalışmanın sonlandırılmasına kadar geçen sürede yardım ve desteklerini esirgemeyen özellikle Kimya Mühendisliği öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Tez olarak sunduğum bu çalışma boyunca beni çalışmaya yönelten ve bana rehber olan, maddi manevi desteğini her zaman arkamda hissettiğim, benden ilgi ve desteğini esirgemeyen, çalışmanın her aşamasında değerli görüşleriyle katkıda bulunan, danışmanım Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI'na şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmam boyunca her zaman ilgi ve desteğini gördüğüm Doç. Dr. Barış ŞİMŞEK'e ve Öğretim Görevlisi Dr. Haluk KORUCU'ya teşekkür ederim.

Son olarak bütün hayatım boyunca beni hem maddi hem de manevi olarak destekleyen ve her durumda yanımda olduklarını hissettiğim aileme şükranlarımı sunarım.

Aboubakar IBRAHIM MOHAMED

Çankırı, Aralık 2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vi**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Karbon **1**
1.1.1 Grafit **2**
1.1.2 Elmas **2**
1.1.3 Fulleren **3**
1.1.4 Karbon nanotüp **4**
1.1.5 Grafen oksit **4**
1.2 Grafen Oksitin Sentezi **5**
1.3 Grafen Oksitin Yapısı **7**
1.4 Grafen Oksitin Kullanım Alanları **9**
1.5 Grafen Oksitin Özellikleri **10**
1.6 Grafen Oksitin Karakterizasyonu **10**
1.6.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) **11**
1.6.2 FTIR-ATR spektroskopisi **12**
1.6.3 BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı **13**
1.6.4 Zeta potansiyeli ve parçacık boyutu dağılımı **13**
1.6.5 UV-VIS spektroskopisi **15**
1.6.6 RAMAN spektroskopisi **16**
1.7 Tezin Amacı ve İçeriği **17**
2. LİTERATÜR ÖZETİ **18**
3. MATERYAL VE METOD **21**
3.1 Deneysel Metot **21**

3.1.1 Grafitten Brodie yöntemi ile GO sentezi 22
3.1.2 Grafitten Staudenmaier yöntemi ile GO sentezi 23
3.1.3 Grafitten Hummers yöntemi ile GO sentezi 24
3.1.4 Grafitten Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi 24
3.2 Deneysel Yöntem 26
3.2.1 Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri GO sentezinde ait parametreler belirlenmesi 26
3.2.2 Brodie, Staudemeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile sentezlenen GO için belirlenen kalite karakteristikleri 27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 30
4.1 Kalite Krtieri Analizlerine ait Sonuçların Değerlendirilmesi 30
4.1.1 Taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen sonuçları (SEM-EDX) 30
4.1.2 FTIR-ATR analiz sonuçları 35
4.1.3 BET (Brunauer Emmett-Teller) yüzey alanın sonuçları 38
4.1.4 Zeta potansiyeli ve parçacık boyut dağılımın sonuçları 42
4.1.5 UV-VIS analiz sonuçları 47
4.1.6 RAMAN analiz sonuçları 49
4.2 Kalite Kriterine ait Sayısal Sonuçların Değerlendirilmesi 54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 59
KAYNAKLAR 61
ÖZGEÇMİŞ 66

SİMGELER DİZİNİ

cm	Santimetre
cm/s^{-1}	Santimetre/saniye
H	Hidrojen
K	Karbon
m	Metre
m^2	Metrekare
mL	Mililitre
nm	Nanometre
O	Oksijen
N_2	Azot gazı

KISALTMALAR DİZİNİ

BET	Brunaue-Emmett-Teller
EDX	Enerji dağıtıcı röntgen spektroskopisi ultraviyole-görünür
FTIR	Fourier dönüşümü kiziötesi
GO	Grafen oksit
GO-B1	Grafite ön işlem yapılmayan Brodie yöntemi ile GO sentezi
GO-B2	Grafite ultrasonikasyon ön işlem yapılan Brodie yöntemi ile GO sentezi
GO-B3	Grafite 200ºC'de ön ısıtma işlemi yapılan Brodie yöntemi ile GO sentezi
GO-H1	Grafite ön işlem yapılmayan Hummers yöntemi ile GO sentezi
GO-H2	Grafite ultrasonikasyon ön işlem yapılan Hummers yöntemi ile GO sentezi
GO-H3	Grafite 200ºC'de ön ısıtma işlemi yapılan Hummers yöntemi ile GO sentezi
GO-MH1	Grafite ön işlem yapılmayan Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi
GO-MH2	Grafite ultrasonikasyon ön işlem yapılan Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi
GO-MH3	Grafite 200ºC'de ön ısıtma işlemi yapılan Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi
GO-S1	Grafite ön işlem yapılmayan Staudenmair yöntemi ile GO sentezi
GO-S2	Grafite ultrasonikasyon ön işlem yapılan Staudenmair yöntemi ile GO sentezi
GO-S3	Grafite 200ºC'de ön ısıtma işlemi yapılan Staudenmair yöntemi ile GO sentezi
HCl	Hidroklorik asit
HNO_3	Nitrik asit
H_2O_2	Hidrojen peroksit
H_2SO_4	Sülfürik asit
H_3PO_4	Fosforit asit
KCl_3	Potasyum klorür
$KMnO_4$	Potasyum permanganat
$NaNO_3$	Sodyum nitrat
NO_2	Azot dioksit
N_2O_4	Dinitrojen tetroksit
PB	Parçaçık boyutu
PDI	Polidispersite indeksi
RGO	İndirgenmiş grafen oksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

UV-VIS	Ultraviyole-görünür
Y.A	Yüzey alanı
ZP	Zeta-potansiyel

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Karbon elementinin allotropları 1
Şekil 1.2 Grafit atomlarının paralel düzlemlerdeki yapısı (Çuhadaroğlu A. ve Kara E.2018) 2
Şekil 1.3 Elmas atomlarının kimyasal yapısı (Neto *et al.* 2006) 3
Şekil 1.4 Fulleren atomlarının yapısı (Yılmazer *et al.* 2014) 3
Şekil 1.5 Karbon nanotüp atomlarının yapısı (Yılmazer *et al.* 2014) 4
Şekil 1.6 Grafen oksit için örnek detaylı yapı (Ahmad *et al.* 2018) 5
Şekil 1.7 Grafitten oksidasyon ile grafen oksit sentez yöntemleri (Smith *et al.* 2019) 7
Şekil 1.8 Hofmann-Holst tarafından önerilen grafen oksit modeli (Hofmann and Holst 1939) ve Ruess tarafından önerilen grafen oksit modeli (Dreyer *et al.* 2009) . 8
Şekil 1.9 Scholz ve Boehm tarafından önerilen grafen oksit modeli (Dreyer *et al.* 2009) ve Nakajima-Matsuo tarafından önerilen grafen oksit modeli (Szabó *et al.* 2006) 8
Şekil 1.10 Lerf-Klinowski'nin tarafından önerilen grafen oksit yapısı 9
Şekil 1.11 Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) cihaza ait görsel 11
Şekil 1.12 FTIR-ATR spektroskopisi analizlerinin gerçekleştirildiği cihaza ait görsel . 12
Şekil 1.13 Yüzey alanı ölçüm (BET) cihazına ait görsel 13
Şekil 1.14 Örnek malzemelere ait nanometre skalası (Nanoteknoloji 2021). 14
Şekil 1.15 Zeta potansiyeli ve parçacık boyut dağılımı analizlerinin gerçekleştirildiği cihaza ait görsel 14
Şekil 1.16 UV-VIS spektroskopisi analizlerinin gerçekleştirildiği cihaza ait görsel 15
Şekil 1.17 RAMAN spektroskopisi analiz cihazına ait görsel 16
Şekil 3.1 Grafite uygulanan ön işlemlere ait görseller 22
Şekil 3.2 Brodie yöntemi grafen oksitin elde edilişinin şematik gösterimi 23
Şekil 3.3 Staudenmaier yöntemi grafen oksitin elde edilişinin şematik gösterimi 23
Şekil 3.4 Hummers yöntemi grafen oksitin elde edilişinin şematik gösterimi 24
Şekil 3.5 Modifiye Hummers yöntemi grafen oksit'in elde edilişinin şematik gösterimi 25
Şekil 3.6 Grafitten grafen oksit sentezinen ait görüntüler 25
Şekil 3.7 Brodie, Staudenmaier, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri GO sentezine ait önerilen perfomans değerlendirme 29
Şekil 4.1 Brodie yöntemi SEM-EDX görüntüleri 31
Şekil 4.2 Staudenmeair yöntemi SEM-EDX görüntüleri 32
Şekil 4.3 Hummers yöntemi SEM-EDX görüntüleri 33
Şekil 4.4 Modifiye Hummers yöntemi SEM-EDX görüntüleri 34
Şekil 4.5 Brodie yöntemi ile sentezlenen GO'ait FTIR-ATR görüntüsü 36
Şekil 4.6 Staudenmeair yöntemi ile sentezlenen GO'ait FTIR-ATR görüntüsü 36
Şekil 4.7 Hummers yöntemi ile sentezlenen GO'ait FTIR-ATR görüntüsü 37
Şekil 4.8 Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO'ait FTIR-ATR görüntüsü ... 37

Şekil 4.9 Brodie yöntemi ile sentezlenen GO ait BET spektrumlar 38
Şekil 4.10 Staudenmeair yöntemi ile sentezlenen GO ait BET spektrumları 39
Şekil 4.11 Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait BET spektrumları 40
Şekil 4.12 Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait BET spektrumları..... 41
Şekil 4.13 Brodie yöntemi ile sentezlenen GO ait Zeta-Size spektrumları..... 43
Şekil 4.14 Staudenmeair yöntemi ile sentezlenen GO ait Zeta-Size spektrumları 44
Şekil 4.15 Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait Zeta-Size spektrumları..... 45
Şekil 4.16 Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait Zeta-Size spektrumları 46
Şekil 4.17 Brodie yöntemi ile sentezlenen GO ait UV-VIS spektrumları 47
Şekil 4.18 Staudenmeair yöntemi ile sentezlenen GO ait UV-VIS spektrumları 48
Şekil 4.19 Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait UV-VIS spektrumları 48
Şekil 4.20 Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait UV-VIS spektrumları.. 49
Şekil 4.21 Brodie yöntemi ile sentezlenen GO ait RAMAN görüntüleri 50
Şekil 4.22 Staudenmeair yöntemi ile sentezlenen GO RAMAN görüntüleri 51
Şekil 4.23 Hummers yöntemi ile Sentezlenen GO ait RAMAN görüntüleri..... 52
Şekil 4.24 Modifiye Hummers yöntemi ile Sentezlenen GO ait RAMAN görüntüleri .. 53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Grafitten Brodie, Staudemeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile sentezlenen GO ait parametreler 26
Çizelge 3.2 Brodie, Staudemeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile GO sentezine ait kalite kriterleri 28
Çizelge 4.1 Grafen oksit'in FTIR-ATR bağ yapıları ve dalga sayıları 35
Çizelge 4.2 Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri GO sentezin deneylerine SEM-EDX, RAMAN ve BET sonuçları tekrarlı kalite kriteri sonuçları 54
Çizelge 4.3 Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri GO sentezin deneylerine ZETA-SIZER analizi tekrarlı kalite kriteri sonuçları . 55
Çizelge 4.4 Brodie, Staudenmeair Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri GO sentezin sonuçlarına ortalama değerleri 55

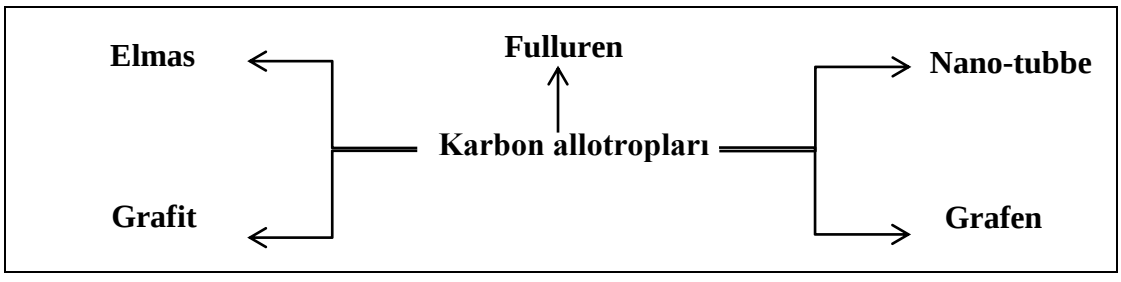
1. GİRİŞ

1.1 Karbon

Karbon, Latince "karbo" kelimesinden gelir. Karbon, yaşamın içinde olan ve aynı zamanda çevremizde en çok rastlanan elementlerden biridir. Karbon, atom yapısında 6 elektron bulunur:

6C: $1S^2\ 2S^2\ 2P^2$

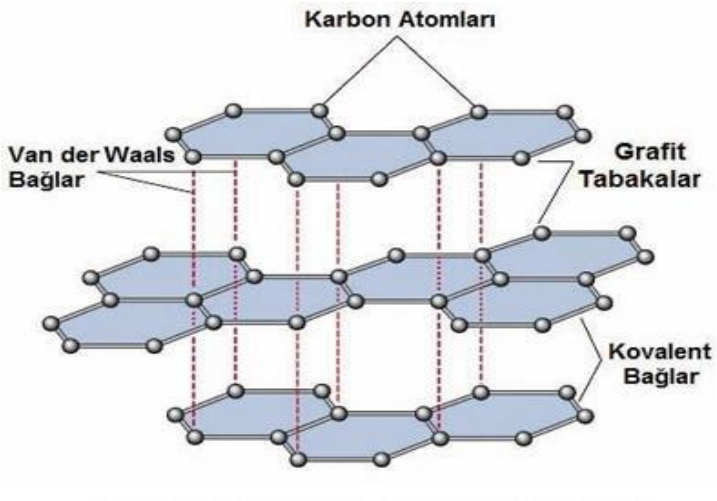
$1S^2$ orbitali kuvvetli bağlanmış iki elektron içerir ve bu elektronlara çekirdek elektronu denir. Dört elektron ise $2S^2\ 2P^2$ orbitallerinde bulunur ve zayıf bağlı bu elektronlara değerlik elektronu denir. Karbon, birçok kimyasal bileşikte doğal olarak bulunur. 1924 yılında, John Desmond Bernal grafitin yapısını ortaya çıkardı. 1950'lerin başlarında Rosalind Franklin, grafitlenmiş karbonu (mükemmel sıralı grafit düzlemleri) grafitlenmemiş karbondan (düzensiz grafit düzlemler) ayırt ederek çalışmayı geliştirmiştir (Franklin 1951). 1955 yılında elmasın sentezi (Neto *et al.* 2006) ve 1985 yılında, fullerenin keşfi ile karbon ilgi gören bir malzeme haline gelmiştir (Yılmazer *et al.* 2014). Daha sonraları ise başka bir karbon yapısı olan nanotüpler bulunmuştur. Grafen oksit ve grafende karbonun allotropları içine dâhil edilebilir (Er 2013). Şekil 1.1'de karbon elementinin allotropları gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Karbon elementinin allotropları

1.1.1 Grafit

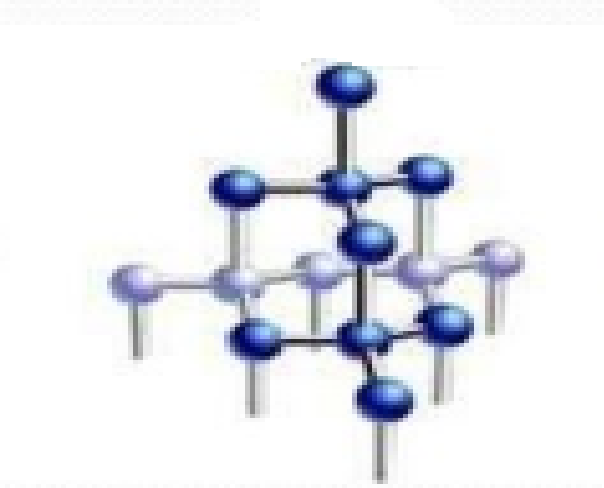
Grafit, saf karbonun en kararlı şeklidir ve tabaka yığınından oluşan katmanlı bir yapıya sahip olup her katmanda altıgen bir kafes yapısı oluşur. Grafitin katmanlar arasındaki mesafesi 0,335 nm'dir. Karbon atomları arasındaki mesafe ise 0,1420 nm'dir. Karbon atomları birbirine kovalent bağlarla bağlandığından atomlar arasındaki bağlar çok güçlüdür. Grafit, düzlemleri 3,35 Å aralıklı ve altıgen (bal peteği) karbon atomları ağından oluşan katmanlı bir yapıya sahiptir ve ayrıca bu düzlemler grafen olarak adlandırılır. Ancak grafitin yapısındaki düzlemler arası bağlar birbirine Vander Waals bağları ile bağlandığından ayırmak kolaydır (Dörtoğul 2018). Şekil 1.2'de grafitin katmanlı atomlarının paralel düzlemlerdeki yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Grafit atomlarının paralel düzlemlerdeki yapısı (Çuhadaroğlu A. ve Kara E.2018)

1.1.2 Elmas

Elmas, saf karbon minerallerinden oluşan, üç boyutlu allotropik bir karbon şeklidir. Elmasta bulunan karbon atomları sp^3 hibridizasyon konfigürasyonu şeklindedir. Tüm bağlar sigma bağlarıdır ve tüm bağlar dört yüzlü bir kafeste düzenlenmiştir. Kovalent bağların uzunlukları 1,54 Å'a eşittir (Berman 2005). Şekil 1.3'te elmas atomlarının kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Elmas atomlarının kimyasal yapısı (Neto *et al.* 2006)

1.1.3 Fulleren

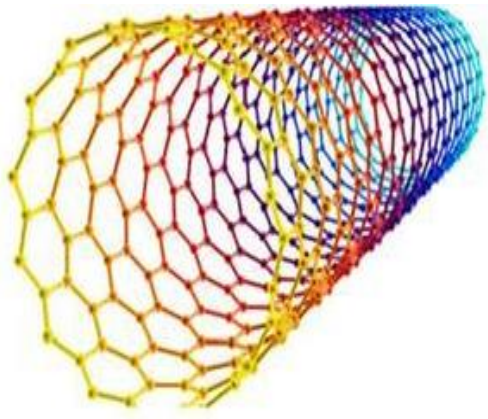
1985 yılında, Kroto ve arkadaşları, 60 karbon atomundan oluşan kararlı bir yapı keşfettiler. Karbonun bu kararlı yapısını köşelerinde karbon atomlarının bulunduğu futbol topuna benzer bir yapı modeli önerdiler. Bu yapıya fulleren adı verilir. Bu keşif onlara 1996 yılında Nobel Kimya Ödülü kazandırdı. Fullerenler, grafitin lazerle buharlaştırılmasıyla üretildi (Doğan 2014). Şekil 1.4'te Fulleren atomlarının yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Fulleren atomlarının yapısı (Yılmazer *et al.* 2014)

1.1.4 Karbon nanotüp

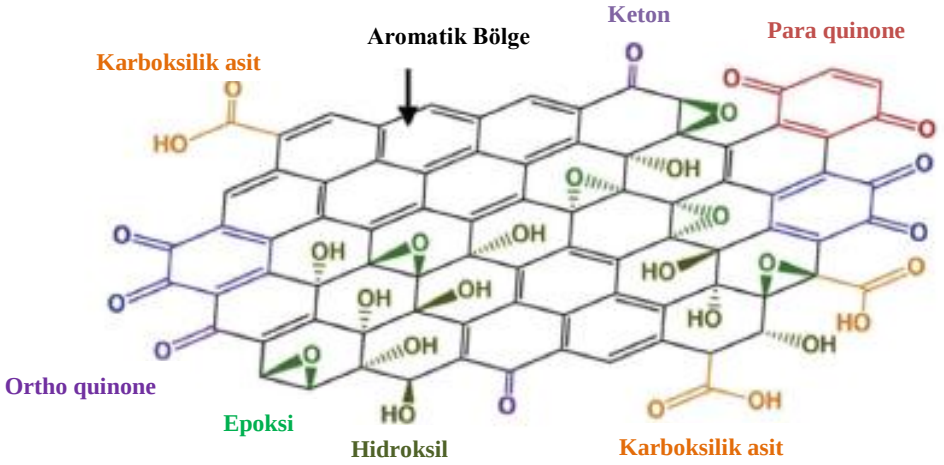
Karbon nanotüp ilk olarak 1991 yılında S. Iijima tarafından keşfedildi. Karbon nanotüpler, karbon atomlarının sp^2 tipi bir hibridizasyon olduğu silindirik yapılardır. Grafit tabakasının özellikleri ve katlanma şekli nedeniyle, nanotüplerin kimyasal, fiziksel ve elektronik özelliklerinde değişikliklere neden olabilir (Er 2013). Şekil 1.5'te Karbon nanotüp atomlarının yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Karbon nanotüp atomlarının yapısı (Yılmazer *et al.* 2014)

1.1.5 Grafen oksit

Grafen oksit, başlangıç malzemesi grafit olan dikkat çekici mekanik ve termal özelliklere sahiptir (Ghazizadeh *et al.* 2017). 19. yüzyılın başından beri, grafen oksit Brodie, Staundenmaier, Hummer ve Offeman yöntemleriyle sentezlenmektedir. Grafen oksit, atom numarası bilinmediği için stokiyometrik olmayan bir bileşiktir (Gupta *et al.* 2017). Bu nedenle, analitik teknikler, amorf ve stokiyometrik olmayan malzemelerin karakterizasyonu için kesin sonuçlar veremez. Bu sayede GO'nun yapısını ortaya çıkarmak için araştırmalar yapılmıştır (Topaç 2014). Bu yöntemler, grafen oksit sentezi için grafitin (güçlü asitler ve oksidanlarla) oksidasyonuna dayanmaktadır. Grafen oksidin yapısı ve özellikleri, spesifik sentez ve oksidasyon derecesine bağlıdır (Dreyer *et al.* 2009). Grafen oksit yapısının daha iyi anlaşılması için örnek bir yapı modeli Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6 Grafen oksit için örnek detaylı yapı (Ahmad *et al.* 2018)

1.2 Grafen Oksitin Sentezi

Grafen oksit sentezi, 1859'da Benjamin Brodie tarafından grafitin oksidasyonu gerçekleştirilerek keşfedildi. Brodie, bu oksidasyonu gerçekleştirmek için potasyum klorat ($KClO_3$) ile nitrik asiti (HNO_3) reaksiyona sokmuştur ve elde edilen ürünün oksijen, karbon ve hidrojenden oluştuğunu elementel analiz sonucunda tespit etmiş olup elde edilen ürün formülünü ise ($C_{2.19}$ $H_{0.8}$ O_1) şeklinde bulmuştur. Ayrıca ürünün saf veya bazik ortamda çözünür olduğunu ve asidik koşullarda topaklanma eğiliminde olduğunu tespit etmiştir. Brodie, tam olarak grafen oksidin yapısını ortaya çıkaramasada, stokiyometrik oranlarını belirleyebilmiştir (Brodie 1859) Brodie yapmış olduğu çalışmaların neticesinde grafitin moleküler ağırlığını 33 olarak tespit etmiştir (Topaç 2014).

Brodie (1859): **Grafit** $\xrightarrow[HNO_3]{KClO_3}$ **Grafen oksit**

B. Brodie'nin keşfinden 40 yıl sonra (1898 yılında), araştırmacı L. Staudenmaier, işlemi daha az riskli hale getirmek için reaktif ekleme şeklini değiştirerek Brodie'nin prosedürünü geliştirdi. Ortamı asitleştirmek ve Brodie tarafından elde edilen grafit okside benzer özelliklere sahip olarak iyi grafit oksidasyonu elde etmek için ortama sülfürik asit (H_2SO_4) ilave etmiştir. Daha sonra, nitrik asitle (HNO_3) karıştırılmış güçlü

oksitleyici olan potasyum kloratı ($KClO_3$) ise tek seferde ilave etmiştir. Bu değişiklik, Brodie yönteminin oksidasyon derecesi ve reaksiyonun verimliliğinin artırmasına sebep olmuştur (Dreyer *et al.* 2009).

Staudenmaier (1898): **Grafit** $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3/KClO_3}$ **Grafen oksit**

Brodie ve Staudenmaier yönteminde HNO_3 (ortak oksitleyici ajan ve aromatik moleküllerle güçlü reaksiyona girdiği bilinen) ve $KClO_3$ (güçlü oksitleyici ajan) kullanmıştır (Rosca *et al.* 2005). HNO_3 ile oksidasyon, NO_2 ve/veya N_2O_4 (sarımsı buharlar) gazı çıkışına sebep olur. Potasyum klorat ayrıca tipik olarak aktif bir tür olarak reaksiyona giren bir moleküler oksijen kaynağı olarak kullanılan güçlü bir oksitleyicidir. Bu reaktifler, o yıllarda bilinen en güçlü oksitleyici maddelerden bazılarıdır (Staudenmaier 1898).

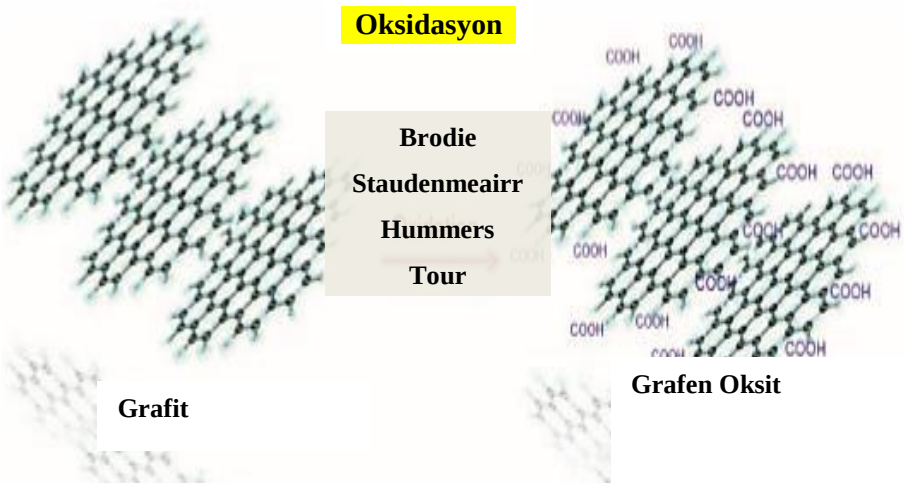
Hummers (1958): **Grafit** $\xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4/NaNO_3}$ **Grafen oksit**

Yukarıda açıklanan diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, Hummers ve Offeman'ın (1958) yönteminde başka bir oksidan olan potasyum permanganat ($KMnO_4$), sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum nitrat ($NaNO_3$) kullanmıştır. Reaksiyon sonundan permanganat iyonlarının giderilmesi için başka bir oksidan olan hidrojen peroksit kullanılmaktadır (Hummers and Offeman 1958).

Marcano (2010): **Grafit** $\xrightarrow[H_3PO_4]{KMnO_4/H_2SO_4}$ **Grafen oksit**

Marcono ve arkadaşları sodyum nitratı fosforik asitle (H_3PO_4) değiştirerek Hummers yönteminde büyük bir değişiklik yaptılar. Fosforik asit sodyum nitrata kıyasla daha az tehlikeli ve çevrecidir. Ayrıca grafitin oksidasyonu için potasyum permanganat ile uyumlu çalışır (Marcano *et al.* 2010).

Şekil 1.7'de görüldüğü üzere grafitten oksidasyon yöntemiyle grafen oksit sentezinin yapısında meydana gelen değişimleri gösteren bir görsel verilmiştir. Bu görsel, grafitten grafen oksit sentezi sürecini daha anlaşılır hale getirmektedir.

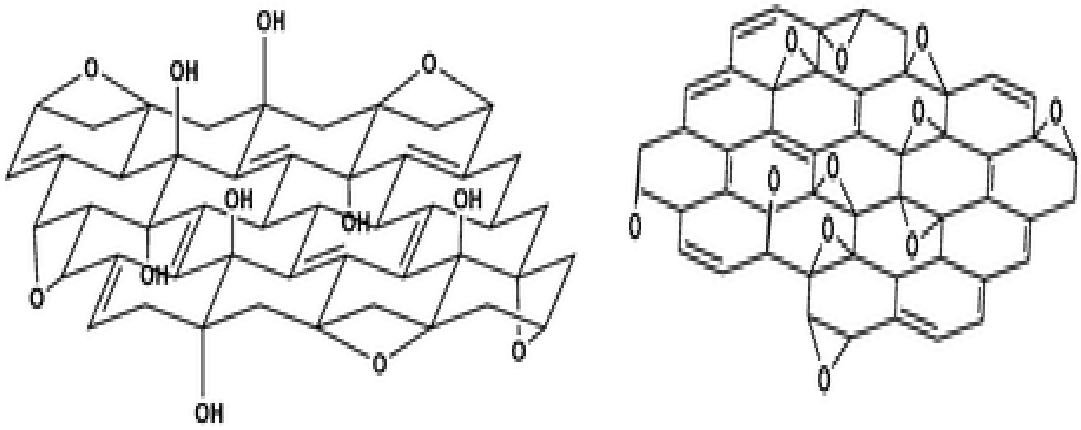


Şekil 1.7 Grafitten oksidasyon ile grafen oksit sentez yöntemleri (Smith *et a.l* 2019)

1.3 Grafen Oksitin Yapısı

B. Brodie, L. Staudenmaeir ve Hummers'ın grafen oksidi sentezlemek için bir yöntem geliştirmesine rağmen, grafen oksidin moleküler yapısı kesin olarak hala bilinmemektedir. Araştırmacıların grafen oksidin yapısını tam olarak bulamamalarının ana nedeni, grafen oksidin özelikler olarak amorf olması ve stokiyometrik olmayan bir atomik bileşime sahip olmasıdır.

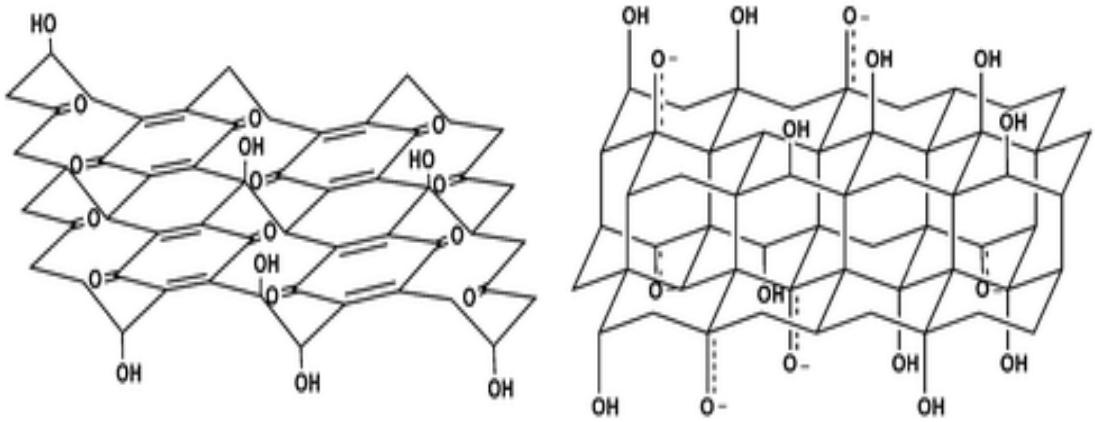
1940 yılında Hofman ve Holst, epoksi (1,2-eter) ve hidroksil grublarının (O-H) grafen oksit yapısının yatay eksenine paralel olarak düzlem üzerinde rastgele dağıldığı bir model sundu (Hofmann and Holst 1939). 1946'da Ruess, karbon yapısının tekrar eden siklohekzan benzeri sp^3 hibridizasyon birimlerinden oluştuğunu öne sürdü. Bu modelinde, siklohekzan halkasında 1,3 eter olduğu ve hidroksil grubunun 4. pozisyonda karbona bağlı olduğu varsayılır (Ruess 1947). Şekil 1.8'de Hofmann-Holst ve Reuss tarafından önerilen grafen oksit modeli verilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 1.8 a) Hofmann-Holst tarafından önerilen grafen oksit modeli (Hofmann and Holst 1939), b) Ruess tarafından önerilen grafen oksit modeli (Dreyer *et al.* 2009)

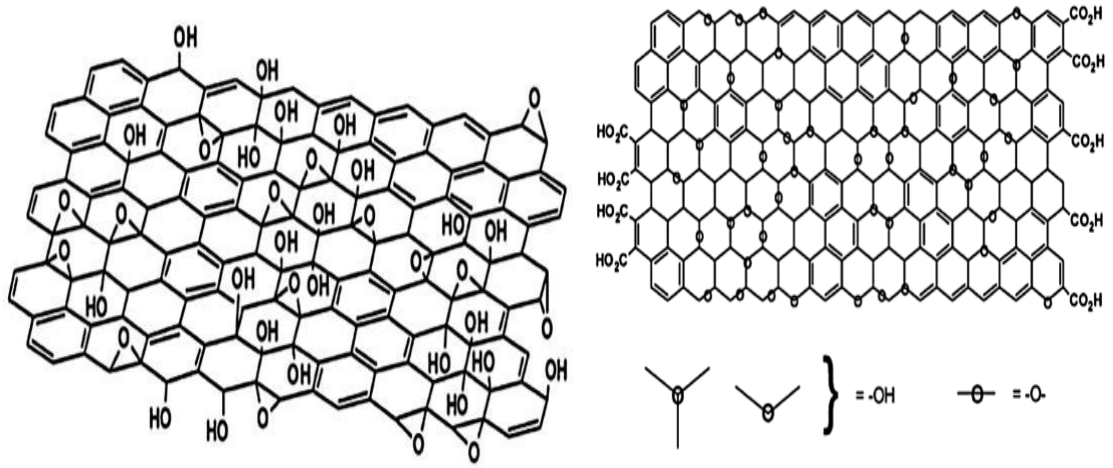
1969'da Scholz ve Boehm, epoksit ve eterlerin grafen oksit yapısında bulunduğu başka bir yapı keşfettiler (Scholz *et al.* 1969). Ancak 1994 yılında Nakajima ve Matsuo, epoksi gruplarını ve eterleri, grafen oksit yüzeyinde düzensiz olarak dağılmış ketonlar ve hidroksiller ile değiştirdiler (Nakajima *et al.* 1998). Şekil 1.9'da Scholz-Boehm ve Nakajima-Matsuo tarafından önerilen grafen oksit modeli verilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 1.9 a) Scholz ve Boehm tarafından önerilen grafen oksit modeli (Dreyer *et al.* 2009), b) Nakajima-Matsuo tarafından önerilen grafen oksit modeli (Szabó *et al.* 2006)

Diğer modellere alternatif olarak, Lerd ve Klinowski, başka bir model geliştirerek, grafen oksidin amorf ve stokiyometrik olmayan yapısını dikkate alan bir alternatifi kullandılar. Bu iki araştırmacı, C = C çift bağlarının varlığını FTIR-ATR spektroskopi ile yapılan karakterizasyonda göstermiştir (Lerf *et al.* 1998). Ardından karboksilik ve keton fonksiyonlarının varlığını temsil eden, Lerf - Klinowski'nin tarafından önerilen grafen oksit modeli Şekil 1.10'da verilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 1.10 Lerf-Klinowski'nin tarafından önerilen grafen oksit yapısı(a-karboksilik asit olmadığı model (Gao *et al.* 2009), b-kenarlarda karboksilik asit olduğu model (Dreyer *et al.* 2009))

1.4 Grafen Oksitin Kullanım Alanları

Grafen oksit etkileyici kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Aynı zamanda uygun maliyetli potansiyeli ve grafen bazlı malzemelerin büyük ölçekli üretimiyle mükemmel bir stabiliteye sahiptir. Ayrıca iletken filmler, fonksiyonel sıvılar, çimento kompozitleri, ilaç destek sistemleri ve güneş pilleri gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bunlara ilave olarak nano kompozitler, iletken polimerler, biyolojik malzemeler, pil teknolojileri, son derece şeffaf hidrofilik yüzeyler, güneş pilleri için elektrotlar, süper kapasitörler, su arıtma prosesleri, lityum iyon piller, biyosensörler gibi uygulamalara sahiptir (Şimşek *et al.* 2018). Grafen oksit, yeni kompozitlerin üretiminde, grafitin indirgenmesinde, membranların ve lityum hücrelerin hazırlanmasında pozitif elektrot

olarak kullanılmıştır (Marcano *et al.* 2010). Epoksi, hidroksil, karboksil ve karbonil gibi fonksiyonel gruplar, grafen oksit katmanlarına yapışabilir. Grafen oksitte fonksiyonel grupların bulunması nedeniyle yapısı kolaylıkla değiştirilebilir ve grafen oksit içeren kompozit malzemeler kolaylıkla sentezlenebilir. Örneğin, sudaki grafen oksit çekici bir yüzey oluşturduğundan, organik, inorganik ve biyomoleküler moleküller grafen oksit yüzeyinde adsorbe edilebilir (Li *et al.* 2009). Bu özellik gaz sensörlerinde, biyosensörlerde, süperkapasitörlerde, DNA'da ve enzimlerde kullanılmasına izin verir (Şinoforoğlu 2014).

1.5 Grafen Oksitin Özellikleri

Grafen oksitin yapısında var olan fonksiyonel gruplardaki oksijen, grafen oksitin yapısındaki katmanların ayrılmasını genişletir ve aynı zamanda onu hidrofilik hale getirir (Khan *et al.* 2016). Mekanik ve elektriksel özelliklerini iyileştirmek için polimer ve seramik gibi katkı malzemeleri ilave edilebilir. Su ve organik çözücü içinde ultrasonikasyon ve mekanik karıştırma ile kolayca dağılabilir. Grafen oksit, grafite göre daha duyarlıdır çünkü daha fazla yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle, hidrazin türevleri ile reaksiyona girdiğinde indirgenmiş grafen oksit oluşturabilir (Perrozzi *et al.* 2014). Grafitin ısıl iletkenliği GO'ya kıyasla çok yüksektir ve GO'nun indirgenmesi ısıl iletkenliği iyileştirmek için yapılır. Düşük ısı iletkenliği sayesinde, GO ısı yalıtım özellikleri (ev yalıtımı) alanında kullanımını yaygınlaştırır (Khan *et al.* 2016).

1.6 Grafen Oksitin Karakterizasyonu

Grafen oksitin karakterizasyonunda altı yöntem üzerinde durulmuştur. Bunlar; SEM görüntüsü ve EDX analizi ile C/O oranı, FTIR-ATR spektroskopisi ile grafen oksitin karakterizasyonu, BET cihazı ile yüzel alanının belirlenmesi, ZETA-SIZER cihazı ile parçacık boyut dağılım analizi, polidispersite indeksi ve zeta potansiyeli değeri, UV-VIS spektroskopisi ile grafen oksitin karakterizasyonu ve RAMAN analizi ile D/G pik oranın belirlenmesidir.

1.6.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX)

SEM-EDX analizi, oksidasyon süreçlerinin etkinliğini tespit etme ve anlaşılmasında önemli rol oynamaktadır. Cihaz analiz edilecek yüzeyi tarayan çok ince bir elektron ışını gönderir. Elektron ve foton dedektörleri, tarama sırasında sinyalleri alır ve yüzey yanıtını mikroskobik bir görüntüye dönüştürür. SEM görüntüleri incelendiğinde, kimyasal oksidasyon işlemi ile bozulan grafitin yapısı, morfolojik yapısının bozulduğu için iki boyutlu GO tabakaları tabakalar halinde kıvrılmış, katlanmış şekilde göstermektedir. Bu kıvrımların sebebi, oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığının neticesidir (Dörtoğul 2018). Kimyasal analiz için malzemeye elektromanyetik sinyaller gönderilir ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi veya EDX olarak adlandırılır. Bu yöntem ile malzemenin indeksinin tanımlanmasına izin verilir (Er 2013). Grafit, grafen oksit yapıların EDX analizinde, saf karbon yapısından dolayı grafitin C/O oranı -100 olarak çıkmaktadır. Oksidasyon işleminden sonra grafen oksitteki C/O oranı 2-3 arasında değişmektedir **(**Pei and Cheng 2012). Şekil 1.11'de taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) ait görsel verilmiştir.



Şekil 1.11 Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) cihaza ait görsel

1.6.2 FTIR-ATR spektroskopisi

FTIR-ATR spektroskopisi, çeşitli alanlarda kullanılan güçlü bir tekniktir. Kızılötesi radyasyon ile katı, sıvı veya gazlı bir numune arasındaki etkileşimin belirlenmesine izin verir. Bu teknik, bize numunenin emilebileceği farklı ölçüm frekanslarının yanı sıra bu absorbansla ilgili yoğunlukları da anlatır (Rattana *et al.* 2012). Bu soğurmalar, frekanslarda veya dalga boylarında bantlar halinde görünür. Kızılötesi spektrum, kimyasal bağların incelenmesi için ilgi çekicidir ve elektromanyetik spektrumun her dalga boyunda, özellikle orta kızılötesi bölgede (4000 ile 400 cm^{-1}) farklı enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin sonucudur. FTIR-ATR, GO yapısındaki hidroksil, karboksil ve epoksi grupları gibi fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanır (Dörtoğul 2018). Şekil 1.12'de FTIR-ATR spektroskopisi ait görsel verilmiştir.



Şekil 1.12 FTIR-ATR spektroskopisi analizlerinin gerçekleştirildiği cihaza ait görsel

1.6.3 BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı

BET (Brunauer-Emmett-Teller) yöntemi, bir numunenin "yüzey alanı" için bir değer belirlemek üzere bir gazın fiziksel soğurulmasının bir ölçümünü kullanır. Adsorbe olan N_2 miktarı ile por büyüklüğü, BET (Quantachrome NOVA), hacimsel gaz adsorpsiyon cihazı ve N_2 gazı kullanılarak ölçülür. Bir numunenin (grafen oksit) özgül yüzeyi, sıvı nitrojenin kaynama noktasındaki ve normal atmosfer basıncına göre emilen nitrojen miktarından tahmin edilir (Qi *et al.* 2015). Şekil 1.13'te yüzey alanı ölçüm (BET) cihazına ait görsel verilmiştir.

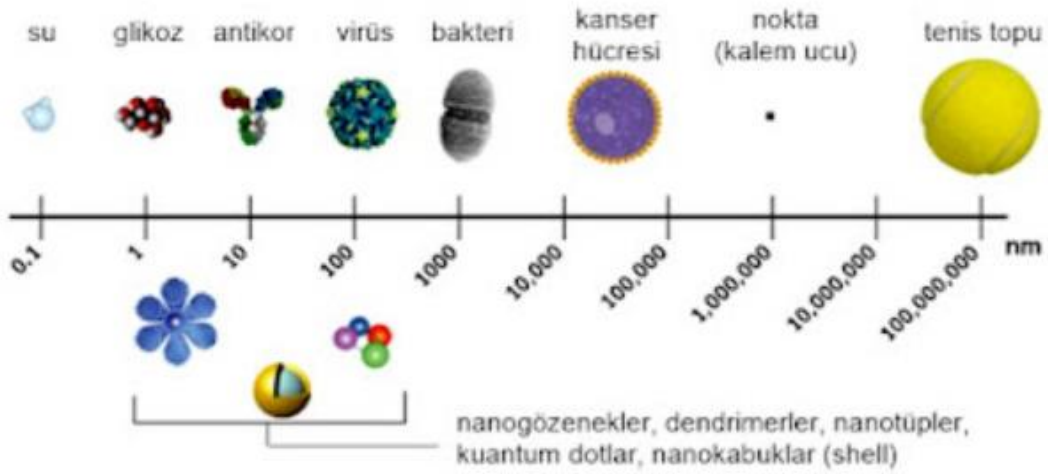


Şekil 1.13 Yüzey alanı ölçüm (BET) cihazına ait görsel

1.6.4 Zeta potansiyeli ve parçacık boyutu dağılımı

Genellikle 100 nanometreden daha düşük parçacık boyutlarına inildiğinde maddenin makro boyutlarındaki fiziksel özellikleri (mekanik, optik, elektriksel vb.) nano boyut bölgesine göre kıyaslandığında çok daha farklı olmaktadır. Makro ölçekteki bir opak malzeme nano ölçekte şeffaf hale gelebilir, çözünmeyen maddeler çözünür hale gelebilir. Bu örnekleri daha da çoğaltabiliriz. Bir nanometre, metrenin milyarda

biri olup genel olarak nanoteknolojinin çalışma alanı 1 nm ile 100 nm arasında olmaktadır. Şekil 1.14'te örnek malzemelere ait nanometre skalası verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde farklı ebattaki malzemelerin boyut dağılımı hakkında bir fikir sahibi olunabilecektir. Şekil 1.15'te ise zeta potansiyeli ve parçacık boyut dağılımı analizlerinin gerçekleştirildiği cihaza ait görsel verilmiştir.



Şekil 1.14 Örnek malzemelere ait nanometre skalası (Nanoteknoloji 2021).



Şekil 1.15 Zeta potansiyeli ve parçacık boyut dağılımı analizlerinin gerçekleştirildiği cihaza ait görsel

1.6.5 UV-VIS spektroskopisi

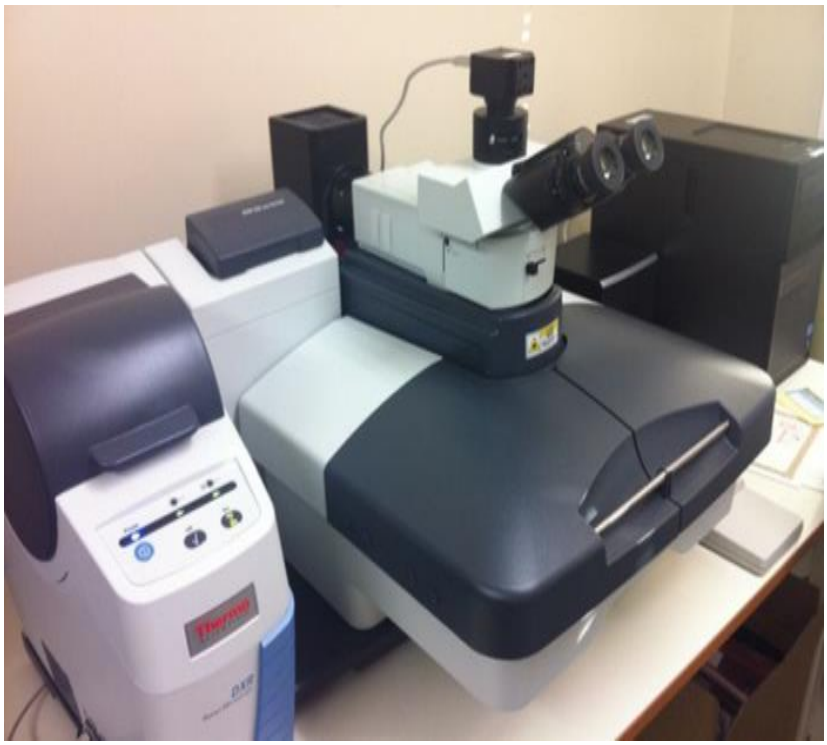
UV-VIS ile görülebilir spektroskopi, numunede bulunan bağların yapısı hakkında bilgi sağlayan, aynı zamanda bu fiziko-yapısal özellikleri, bu optik özellikleri ve bu karakteristik titreşim modlarını belirleyen basit ve hızlı bir yöntemdir. UV-VIS spektroskopisinin çalışma mekanizması, dalga boylarının seçimine izin veren bir monokromatörden oluşur. Daha sonra monokromatik ışık bir yoğunlukta (I_o) numuneden geçer, spektrometre ile iletilen ışığın yoğunluğunun (I) ölçümü yapılır. Çalışma prensibi temel enerji seviyesi ile uyarılmış seviye arasındaki farka göre, örnek tarafından fotonların absorbe edilmesinden ibarettir. Absorbans ölçümleri, bir spektrofotometre ile alınır ve bu absorbansın bir spektrumu (200 - 800) nm çizilir (Zheng *et al.* 2015). Şekil 1.16'da analizlerin gerçekleştirildiği UV-VIS spektroskopisine ait görsel verilmiştir.



Şekil 1.16 UV-VIS spektroskopisi analizlerinin gerçekleştirildiği cihaza ait görsel

1.6.6 RAMAN spektroskopisi

RAMAN, gelen ışının dalga boyunun moleküllerin saçtığı az miktardaki ışığın dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyunun neden olan moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olarak değiştiğini göstererek 1931 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü kazandı (Raman *et al.* 1928). 1928'de RAMAN ve Krishnan tarafından keşfedilen RAMAN spektroskopisi, tek renkli bir ışık demetinin esnek olmayan saçılması olgusuna dayanmaktadır (Ferrari and Basko 2013). RAMAN spektroskopisi iki pik noktası ortaya çıkarır. Bunlardan birincisi karbon-karbon bağ stresinden dolayı grafen oksitte bulunan G (1593 cm^{-1}) pikidir. İkincisi ise yapısal kusuru gösteren D (1357 cm^{-1}) pikidir (Shahriary*et al.* 2014). D ve G pikileri (ID / IG) yoğunluk oranı bize yapısal kusur hakkında bilgi verir (Gupta *et al.* 2017). Şekil 1.17'de RAMAN spektroskopisine ait görsel verilmiştir.



Şekil 1.17 RAMAN spektroskopisi analiz cihazına ait görsel

1.7 Tezin Amacı ve İçeriği

Bu tez çalışmasında, grafitten hazırlanan grafen oksidin Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile sentezinin kıyaslanması amaçlanmıştır. Çalışma dört aşamadan oluşmaktadır.

Grafitten grafen oksit sentezi eldesinde yöntem farklılıklarının etkileri, birinci aşamada Brodie yöntemiyle, ikinci aşamada ise Staudenmeair yöntemiyle, üçüncü aşamada Hummers yöntemiyle ve son aşamada ise Modifiye Hummers yöntemiyle incelenmiştir. Her yöntem için deney öncesi grafite uygulanan üç farklı durum analizi üzerinde durulmuştur. Birinci durumda grafite herhangi bir ön işlem yapılmamıştır. İkinci durumda ise grafite 100 mL saf su ilave edilerek bu karışım % 40 güçte 5 dakika süre ile ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuş olup ardından örnek süzülmüş ve 50ºC'de kurutularak grafite ön işlem yapılmıştır. Üçüncü durumda ise grafit örneği 200ºC'de 3 saat boyunca ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler gerçekleştirildikten sonra bahsedilen bu üç farklı durumun yöntemler üzerindeki etkilerinin analizleri ve kıyasları üzerinde durulmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Son yıllarda bu konu ile ilgili araştırmaların çok hızlı arttığı gözlemlenmiştir. Bunun için bu kısımda, tez konusu ile ilgili literatür araştırmaları yapılmış ve aynı alanda benzer konu içeren araştırmalar dikkate alınmıştır.

Proses adımları açısından en basit ve en ucuz yöntem olan Modifiye Hummers yöntemini kullanarak grafitten, grafen oksitin sentezlendiği bir çalışmada Modifiye Hummers yönteminin daha güvenli ve daha çevreci olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen grafen oksitin yapısında bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığının olması, grafen oksit uygulamalarında bir avantaj sağladığı bulunmuştur (Yazıcı *et al.* 2016).

Grafen oksit hazırlamanın en yaygın yöntemi, güçlü oksitleyiciler varlığında konsantre asitler kullanılarak grafitin oksitlenmesi olduğu ifade edilen bu çalışmada; Staudenmaier, Hofmann ve Hummers yöntemleri üzerinde durulmuş. Sonuç olarak, kullanılan oksidasyon yönteminin çeşidinin grafen malzemelerin elektrokimyasal özellikleri üzerinde derin bir etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir (Poh *et al.* 2012).

Modifiye Hummer yöntemi ile hazırlanan grafen oksidin sulu koloidal stabilitesi ve sulu GO kolloidinin daha fazla indirgenmesiyle hazırlanan kimyasal olarak dönüştürülmüş grafenin üzerine bir araştırma yapılmıştır. Kararlı dispersiyonda ideal özellikleri bulmak için pH'ın sulu GO kolloidlerinin ışık absorpsiyonu üzerindeki etkisi, HCl veya NaOH'ye karşı titrasyon yapılarak incelenmiştir. Sonuç olarak, sulu ortamda kimyasal olarak dönüştürülmüş grafenin stabilitesinin grafen oksite benzer olduğu bulunmuştur (Kashyap *et al.* 2014).

Hummers yöntemine dayalı grafen oksit sentez sürecini analiz etmek ve optimize etmek için TOPSIS'e dayalı Taguchi optimizasyon yönteminin kullanıldığı bu çalışmada, metodolojinin indirgenmiş grafen oksit sentezi sürecini analiz etmek için verimli ve uyarlanabilir olduğu tespit edilmiştir (Korucu *et al.* 2018).

Hummers ve Brodie yöntemleri araştırıldığı bu çalışmada Brodie'nin yönteminin Hummers'dan daha az miktarda oksijen grupları içerdiği bulunmuştur. Ayrıca Brodie yönteminde, grafen malzemeler daha küçük tabaka boyutuna ve daha büyük bir yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir (Botas *et al.* 2013**)**.

Brodie ve Hummers yöntemi ile sentezlenen grafen oksitin özelliklerindeki farklılıklarının incelendiği bir çalışmada Brodie'nin yöntemi ile sentezlenen grafen oksitin, göreceli olarak daha yüksek miktarda hidroksil grubu içerdiği ve grafen oksitteki fonksiyonel grupların daha homojen bir dağılıma sahip olduğu belirtilmiştir. Hummers yöntemi ile sentezlenen grafen oksitte ise fonksiyonel grupların daha az homojen olduğu ve nano ölçekli grafen alanlarının oluştuğu bulunmuştur (Talyzin *et al.* 2017).

Staudenmaier yöntemi ile grafen oksitin oksidasyon etkinliğinin artırılmasının hedeflendiği bir çalışmada, hidrokinon ve hidrazin hidrat gibi yaygın indirgeme maddeleri kullanılarak grafen oksidin kimyasal olarak indirgenmesi amaçlanmıştır. Sonuç olarak, Staudenmaier yöntemi ile oksidasyon işleminin grafen oksitin sentez verimliliğini artırdığı bulunmuştur (Sheshmani *et al.* 2013).

Grafen kaynağı olarak daha az kusurlu bir malzeme elde etmek için grafen oksit sentezini Brodie yöntemi ve Hummers yöntemi ile optimize edildiği çalışmada, farklı oksidasyon prosedürlerinin, grafen oksitin yapısını güçlendirerek daha az kusurlu ve sağlam grafen oksit yapılarının oluştuğu gösterilmiştir (Feicht *et al.* 2019).

Staudenmaier, Hummers ve Tour yöntemleri ile sentezlenen grafen oksitin karakterizasyonu için yapılan başka bir araştırmada elde edilen grafen oksit, faz çevirme işlemi ile mikrofiltrasyon membranlarının hazırlanmasında kullanılmıştır. Sonuç olarak, Staudenmaier yöntemiyle hazırlanan grafen oksitin polar karbonil grupların varlığı sebebiyle gözenekliliğin diğer yöntemlere göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Hummers ve Tour yöntemlerinde daha büyük tabakalarda grafen oksit üretilmesi sebebiyle, membranlar üzerindeki mekanik özelliklerini iyileştirmede daha etkili olduğu görülmüştür **(**Sali *et al.* 2019).

Staudenmaier yöntemiyle sentezlenen grafen oksit örneklerinin dolgu malzemesi olarak kullanılmasının hedeflendiği bir çalışmada; sentezlenen grafen oksit örneklerinin tabaka sayısının ve yapıdaki kusurun düşük, oksidasyon derecesinin yeterli ve elektriksel iletkenliğin iyi olması hedeflenmiştir. Bu amaçla reaksiyon süresinin etkisini incelemiş fakat kabul edilebilir bir etki gözlenememiş olup oksidasyon süresi için en düşük süre olarak 24 saat seçilmiştir (Pavoski *et al.* 2015).

Hummers yönteminin kullanıldığı başka bir çalışmada; reaksiyon süresi, potasyum permanganat, sodyum nitrat ve süfirik asit miktarları değiştirilerek farklı oksidasyon derecelerine sahip grafen oksit örnekleri elde edilmiştir (Contreras and Briones 2015).

Modifiye Hummers yönteminin kullanıldığı, sülfürik asit, nitrik asit, sodyum nitrat, sodyum dikromat ve potasyum permanganat ile oksidasyonun sağlandığı bir araştırmada; grafen oksitin oksidasyon derecelerindeki değişim incelenmiştir. Sodyum dikromat ile oksidasyon derecesinin diğerlerine göre daha düşük olduğu bulunurken mevcut Hummers yöntemindeki kimyasalların fazla kullanılması ile en iyi oksidasyon derecesine ulaşıldığı bulunmuştur (Muzyka *et al.* 2017).

Grafit parçaçık boyutunun ve reaksiyon süresinin etkisinin incelendiği bir çalışmada, Hummers metodu grafen oksit sentezi ile araştırılmıştır. Parçacık boyutu açısından 6, 18 ve 25 nm grafit parçacıkları incelenmiştir. Oksidasyon süresinin parçaçık boyutuna ve grafitin şekline bağlı olduğu gözlemlenmiştir. 25 nm pul grafit için reaksiyon süresinin sadece 2 saat sürdüğünü, 6 ve 18 nm pelet grafit için reaksiyonun ise 1 ila 2 gün arasında sürdüğünü bulunmuştur (Shojaeenezhad *et al.* 2017).

Grafen oksit sentezi oluşum mekanizmalarını inceleyen başka bir çalışmada, grafen katmanları ve sülfat türleri arasındaki etkileşim araştırılmıştır. Grafen oksit sentezinin uzun reaksiyon süreleri boyunca sülfat, mangan ve nitrat iyonlarının korunmasını sağladığı, sülfat iyonlarının varlığı ise grafen oksit yapısındaki fonksiyonel oksijen gruplarının oluşumunda önemli rol oynadığı tespit edilmiştir (Mendonca *et al.* 2018) .

3. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışmasında deney sistemlerinde, reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için (POLYSCIENCE 15-R) sirkülatörlü su banyosu, karıştırma işlemleri için (MTOPS-HSD150-03P) üçlü manyetik karıştırıcı, dağıtma işlemleri için (VIBRA-CELL MODEL CV334) ultrasonik prob ve kurutma işlemi için etüv (JSR-JSOF-250) kullanılmıştır.

Çalışmanın her aşamasında oluşturan deneylerde, sentezlenen malzemelerin analizleri, fonksiyonel grupların tayini için FTIR-ATR (BRUKER TENSOR 2) analizi, BET analizi (QUANTACHROME NOVA TOUCH LX2), ZETA-SIZER (MALVERN NANO-ZS) ve UV-VIS spektroskopisi (SCHIMADSU-UV1800) Çankırı Karatekin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. RAMAN spektroskopisi (THERMO-DXR RAMAN) ve SEM-EDX (FEI-QUANTA FEG 250) analizleri ise Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Merkezinde yapılmıştır.

Grafitten, Brodie yöntemi ile grafen oksit sentezi için, doğal grafit (50 μm), HNO_3, $KClO_3$ ve HCl kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Grafitten Staudenmeair yöntemi ile grafen oksit sentezin için, doğal grafit (50 μm), HNO_3, H_2SO_4, $KClO_3$ ve HCl tercih edilmiştir. Grafitten, Hummers yöntemi ile grafen oksit sentezi için doğal grafit (50 μm), $NaNO_3$, H_2SO_4, $KMnO_4$, H_2O_2 ve HCl kullanımı tercih edilmiştir. Grafitten, Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit sentezi için doğal grafit (50 μm), H_3PO_4, H_2SO_4, $KMnO_4$, H_2O_2 ve HCl kullanılmıştır. Tüm yöntemlerde kimyasalların temininde yurt dışı analitik saflıkta ürünler tercih edilmiştir.

3.1 Deneysel Metot

Brodie, Staudenmair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile grafen oksit sentezinde grafite uygulanan üç durumun etkilerin analizi üzerinde durulmuştur (Şekil 3.1). Birinci durumda grafite herhangi bir işlem yapılmamıştır. İkinci durumda

ultrasonik prob ile %40 güçte 5 dakika'lık ultrasonikasyon işlemi yapılmış ve üçüncü durumda ise 200ºC'de 3 saat boyunca ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

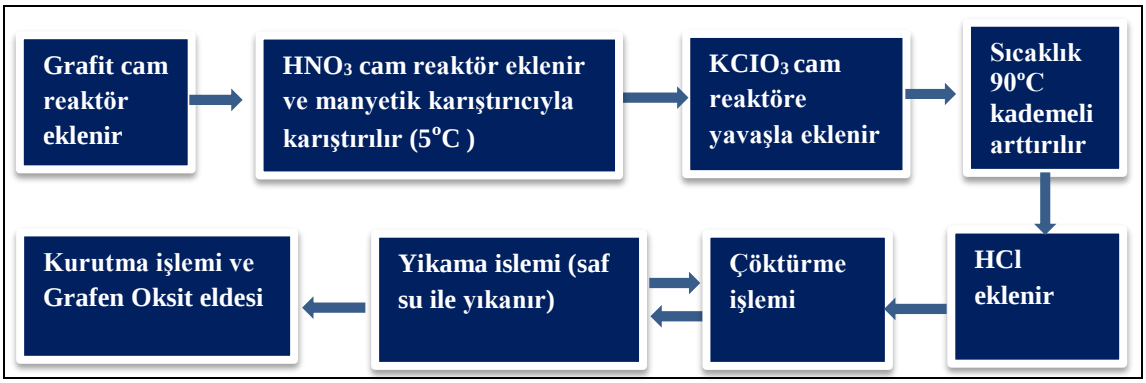


a) **b)** **c)**

Şekil 3.1 Grafite uygulanan ön işlemlere ait görseller (a- İşlemsiz b- Ultrasonikasyon işlemi c- 200ºC'de 3 saat ön ısıtma işlemi)

3.1.1 Grafitten Brodie yöntemi ile GO sentezi

Grafitten Brodie yöntemi ile grafen oksit sentezinde, her durumda grafit üzerinde, 100 mL nitrik asit (HNO_3) çift cidarlı cam reaktöre eklenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 5ºC'ye ayarlanmıştır. Daha sonra 50 g potasyum klorat ($KClO_3$) reaktöre yavaş bir şekilde ilave edilmiştir. Karışım 5ºC'de 4 gün boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Dördüncü gün sonunda reaksiyon sıcaklığı 90ºC'ye ayarlanarak 6 saat daha karıştırılmıştır. Karışımdaki, metal iyonlarını uzaklaştırmak için 5 mL hidroklorik asit eklenerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Yıkama ve safsızlıklardan ayırma işlemi, dinlendirme yöntemi uygulanarak 200 mL saf su ilavesi ile pH = 4-5 civarı gelinceye kadar yapılmıştır. Yıkama işlemi yapılmış GO karışımı, son olarak, 50ºC'deki etüvde kurutularak, grafen oksit elde edilmiştir. Şekil 3.2'de Brodie yöntemi ile grafen oksit sentezine ait akış diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.1 Brodie yöntemi grafen oksitin elde edilişinin şematik gösterimi

3.1.2 Grafitten Staudenmaier yöntemi ile GO sentezi

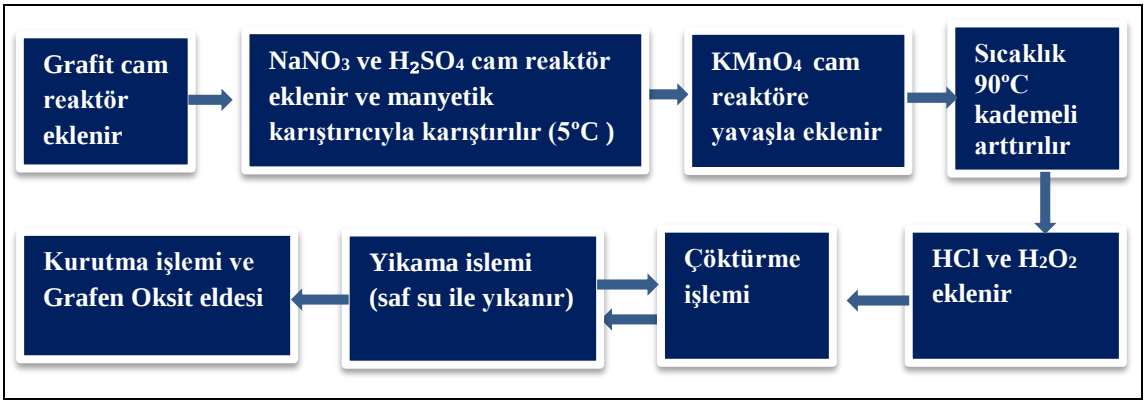
Grafitten Staudenmair yöntemi ile grafen oksit sentezinde, her durumda 1 g grafit üzerinde, 5 mL nitrik asit (HNO_3) ve 15 mL sülfirik asit (H_2SO_4) tek seferde çift cidarlı cam reaktöre ilave edilerek reaksiyon sıcaklığı 5ºC'ye ayarlanmıştır. Daha sonra 10 g potasyum klorür ($KClO_3$) reaktöre yavaş bir şekilde ilave edilmiştir. Karışım 5ºC'de 4 gün boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılmış olup 4 gün sonra, reaksiyon sıcaklığı 90ºC'ye çıkartılarak 6 saat daha karıştırılmıştır. Karışımdaki, metal iyonlarını uzaklaştırmak için 5 mL hidroklorik asit ilave edilmiş ve reaksiyon sonlandırılmıştır. Yıkama ve safsızlıklardan ayırma işlemi dinlendirme yöntemi uygulanarak 200 mL saf su ilavesi ile pH = 4-5 civarı gelinceye kadar yapılmıştır. Yıkama işlemi yapılmış GO karışımı, son olarak, 50ºC'deki etüvde kurutularak, grafen oksit elde edilmiş. Şekil 3.3'te Staudenmair yöntemi ile grafen oksit sentezine ait akış diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.3 Staudenmaier yöntemi grafen oksitin elde edilişinin şematik gösterimi

3.1.3 Grafitten Hummers yöntemi ile GO sentezi

Grafitten Hummers yöntemi ile grafen oksit sentezinde, her durumda çift cidarlı cam reaktöre içine 1 g grafit, 1 g sodyum nitrat ($NaNO_3$) ve 23 mL sülfirik asit (H_2SO_4) konularak reaksiyon sıcaklığı 5ºC'ye ayarlanmıştır. Daha sonra kuvvetli bir oksitleyici olan 3 g potasyum permanganat ($KMnO_4$) çözeltiye yavaş yavaş olacak şekilde ilave edilmiştir. Karışım 5ºC'de 4 gün boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak dördüncü günün sonunda, reaksiyon sıcaklığı 90ºC'ye çıkarılıp 6 saat daha karıştırılmıştır. Sarımsı kahverengi renkli üründen metal iyonlarını uzaklaştırmak için 5 mL hidroklorik asit çözeltisi ilave edilmiştir. Son olarak karışıma 20 mL hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenmiş ve karıştırmaya devam edilmiştir. Yıkama ve safsızlıklardan ayırma işlemleri dinlendirme yöntemi uygulandığı esnada 200 mL saf su ilavesi yapılarak çözeltinin pH'sı 4-5 civarına gelinceğe kadar yapılmıştır. Yıkama işlemi yapılmış GO karışımı, son olarak, 50ºC'deki etüvde kurutularak, grafen oksit elde edilmiştir. Şekil 3.4'te Hummers yöntemi ile grafen oksit sentezine ait akış diyagramı verilmiştir.

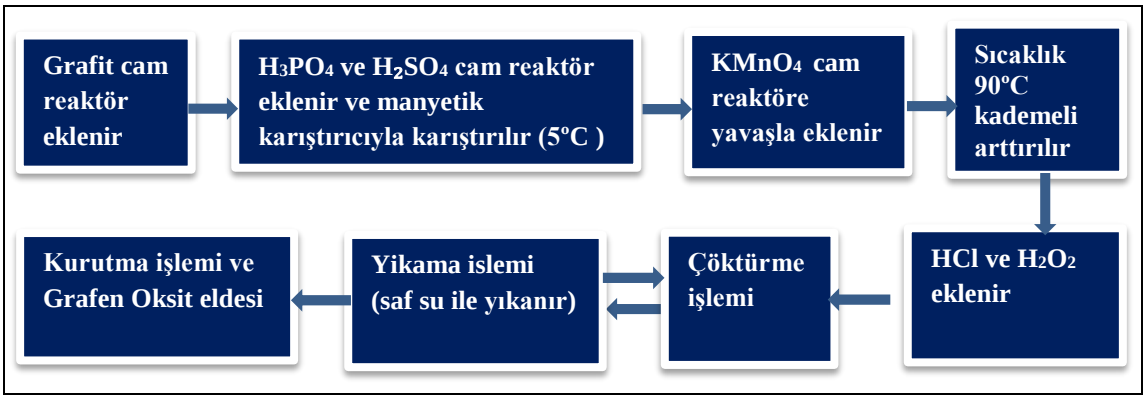


Şekil 3.4 Hummers yöntemi grafen oksitin elde edilişinin şematik gösterimi

3.1.4 Grafitten Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi

Grafitten Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit sentezinde, her durumda çift cidarlı cam reaktöre içine 1 g grafit, 1 mL de fosforik asit (H_3PO_4) ve 23 mL sülfirik asit (H_2SO_4) konularak reaksiyon sıcaklığı 5ºC'ye ayarlanmıştır. Daha sonra kuvvetli bir oksitleyici olan 3 g potasyum permanganat ($KMnO_4$) çözeltiye yavaş yavaş olacak

şekilde ilave edilmiştir. Karışım 5ºC'de 4 gün boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak dördüncü günün sonunda, reaksiyon sıcaklığı 90ºC'ye çıkarılıp 6 saat daha karıştırılmıştır. Sarımsı kahverengi renkli üründen metal iyonlarını uzaklaştırmak için 5 mL hidroklorik asit çözeltisi ilave edilmiştir. Son olarak karışıma 20 mL hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenmiş ve karıştırmaya devam edilmiştir. Yıkama ve safsızlıklardan ayırma işlemleri dinlendirme yöntemi uygulandığı esnada 200 mL saf su ilavesi yapılarak çözeltinin pH'sı 4-5 civarına gelinceğe kadar yapılmıştır. Yıkama işlemi yapılmış GO karışımı, son olarak, 50ºC'deki etüvde kurutularak, grafen oksit elde edilmiştir. Şekil 3.5'te Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit sentezine ait akış diyagramı verilmiştir. Şekil 3.6'da deney esnasında çekilen grafen oksit sentezine ait görseller paylaşılmıştır.



Şekil 3.5 Modifiye Hummers yöntemi grafen oksit'in elde edilişinin şematik gösterimi



a **b** **c**

Şekil 3.6 Grafitten grafen oksit sentezinen ait görüntüler (a-Kimyasalların reaksiyon ortamına ilavesi, b-Çöktürme ve yıkama işlemi, c-Kurutma işlemi)

3.2 Deneysel Yöntem

3.2.1 Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile GO sentezine ait parametrelerin belirlenmesi

Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemlerinde kullanılan kimyasallar her yöntem için aynı miktarda alınmıştır. Çizelge 3.1'de verildiği üzere dört yöntem için değişken ve sabit parametrelerin listesi verilmiştir. Değişken olan parametreler grafite uygulanan üç ayrı durum için ön işlemlerdir. Parametreler incelendiğinde yöntemlerde kullanılan kimyasalların miktarıları sabit olarak alınmıştır.

Çizelge 3.1 Grafitten Brodie, Staudemeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile sentezlenen GO ait parametreler

BRODİE	STAUDEMMEAİR	HUMMERS	MODİFİYE HUMMERS
Her Dört Yöntem için Değisken Parametreler			
Grafite ön işlem uygulanmayan (1 g)	Grafite ön işlem uygulanmayan (1 g)	Grafite ön işlem uygulanmayan (1 g)	Grafite ön işlem uygulanmayan (1 g)
Grafite ultrasonik ön işlem (15 dakika) (1 g)	Grafite ultrasonik ön işlem (15 dakika) (1 g)	Grafite ultrasonik ön işlem (15 dakika) (1 g)	Grafite ultrasonik ön işlem (15 dakika) (1 g)
Graphite 200ºC'de (3 saat) ön ısıtma işlemi (1 g)	Graphite 200ºC'de (3 saat) ön ısıtma işlemi (1 g)	Graphite 200ºC'de (3 saat) ön ısıtma işlemi (1 g)	Graphite 200ºC'de (3 saat) ön ısıtma işlemi (1 g)
Her Dört Yöntem için Sabit Parametreler			
HNO_3 (100 mL)	HNO_3 (5 mL)	$NaNO_3$ (1 g)	H_2PO_3 (1 mL)
$KCIO_3$ (50 g)	$KCIO_3$ (10 g)	$KMnO_4$ (3 g)	$KMnO_4$ (3 g)
HCl (50 mL)	H_2SO_4 (15 mL)	H_2SO_4 (23 mL)	H_2SO_4 (23 mL)
	HCl (50 mL)	H_2O_2 (20 mL)	H_2O_2 (20 mL)
		HCl (50 mL)	HCl (50 mL)

3.2.2 Brodie, Staudemeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile sentezlenen GO için belirlenen kalite karakteristikleri

Bu çalışmada Brodie, Staudemeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile sentezlenen grafen oksit örneklerinde altı adet kalite kriterleri incelenmiş olup sentezlenen grafen oksit örneklerinin karakterizasyonu yapılmıştır.

Birinci, kriteri Taramalı Elektron Mikroskopisi-Enerji Dispersif X-Işını analiz yöntemi (SEM-EDX) ile karbon/oksijen (C / O) atomik oranının oksidasyon derecesine göre belirlenebilmektedir. Karbon oxygen oranı ne kadar düşük olursa oksidasyon dereceside o kadar yüksek olmaktadır.

İkinci, RAMAN analizinde birinci kalite kriteri 1335 cm^{-1}'de pik D ve 1595 cm^{-1}'de pik G'dir. D/G pikinin oranındaki artış düzensizlikteki artışa, dolayısı ile tabaka sayısında azalmaya gösterge kabul edilmektedir. Dolayısı ile GO sentezi için D/G pikinin şiddeti, yapıdaki kusurun az olması hedeflendinden dolayı, mümkün olduğunca düşük olması terçih edilir.

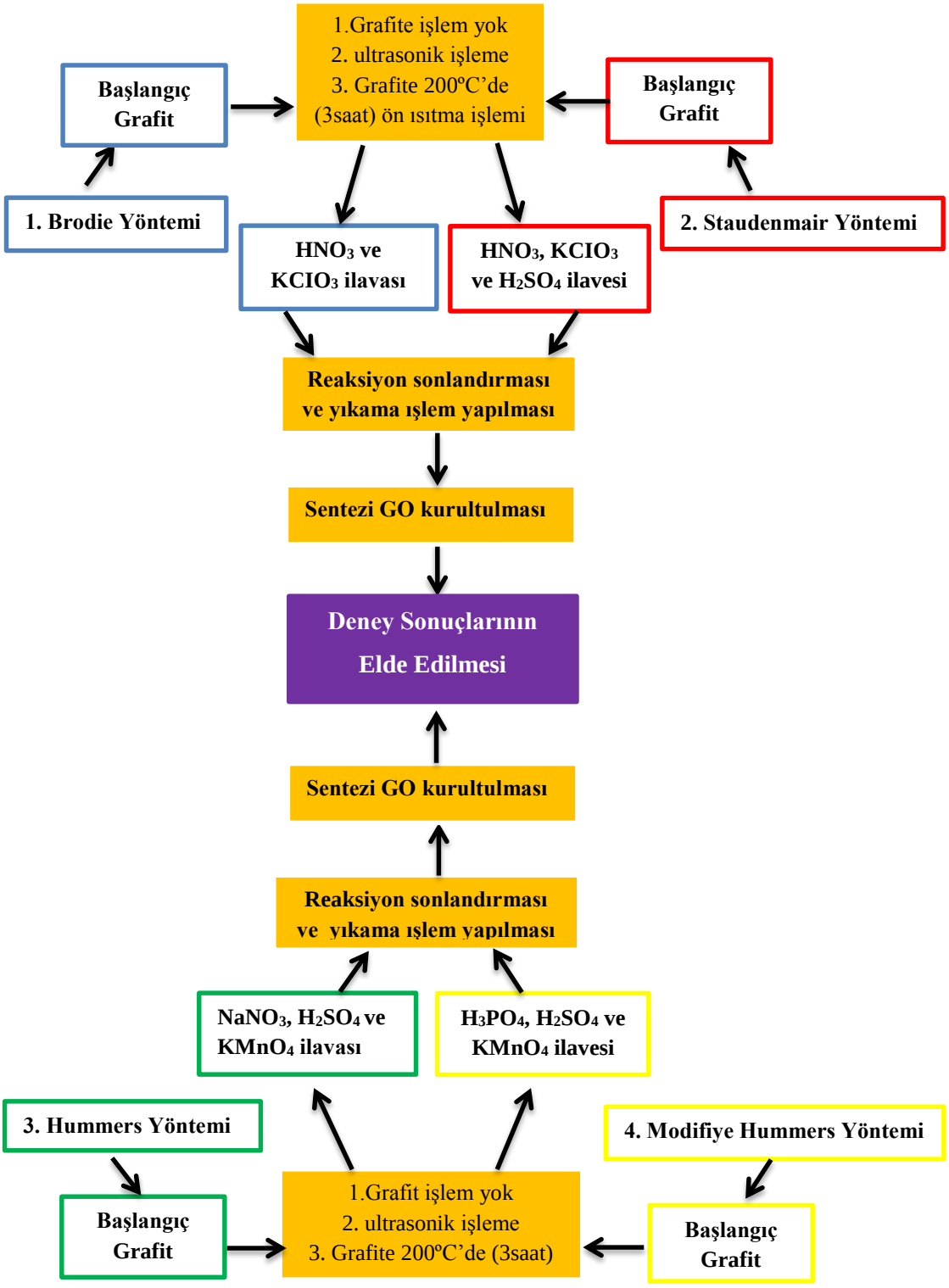
Üçüncü, dördüncü ve beşinci kalite kriterleri ölçümü ZETA-SIZER ile yapılmıştır. Bu ölçümlerde GO dispersiyonlarında stabilitenin iyileştirilmesi amacıyla parçaçık boyutu dağılım analizi (nm), polidispersite indeks değeri ölçümü ve zeta potensiyeli ölçümü (mV) yapılmıştır. GO karaterizasyonda, parçaçık boyutu, polidispersite indeks ve zeta potansiyel değerilerin küçük olması terçih edilir.

Altıncı kalite kriteri olarak BET cihazı ile GO ait yüzey alanı (m^2/g) ölçümü yapılmış olup GO ait yapılan yüzey alanı ölçüm değerinin yüksek olması amaçlanmıştır.

Brodie, Staudemeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile grafen oksit sentezine ait kalite kriterlerine için açıklamalar Çizelge 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.7'de, grafitten Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile grafen oksit sentezi ait akış şeması verilmiştir.

Çizelge 3.1 Brodie, Staudemeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri ile GO sentezine ait kalite kriterleri

KALİTE KRİTERLER	SEMBOL	AÇIKLAMA	BİLGİ	GO İÇİN HEDEFİ
1	C/O	Karbon-Oksijen Oranı	Oksidasyon Derecesi	En Küçük En İyi
2	ID/IG	D Pikinin-G Pikinin Şiddetine Oranı	Yapıdaki Kusur	En Küçük En İyi
3	P.B	Parçaçık Boyutu (nm)	Kararlılık iyileştirme	En Küçük En İyi
4	PDI	Polidispersite Indeksi	Monodispersite kriteri	En Küçük En İyi
5	ZP	Zeta-potansiyel değerleri (mV)	Dağılma kararlılığı	En Küçük En İyi
6	Y.A	Yüzey Alanı Ölçüme (m^2/g)	Gözeneklilik derecesi	En Büyük En İyi



Şekil 3.7 Brodie, Staudenmaier, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri GO sentezine ait önerilen perfomans değerlendirme

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

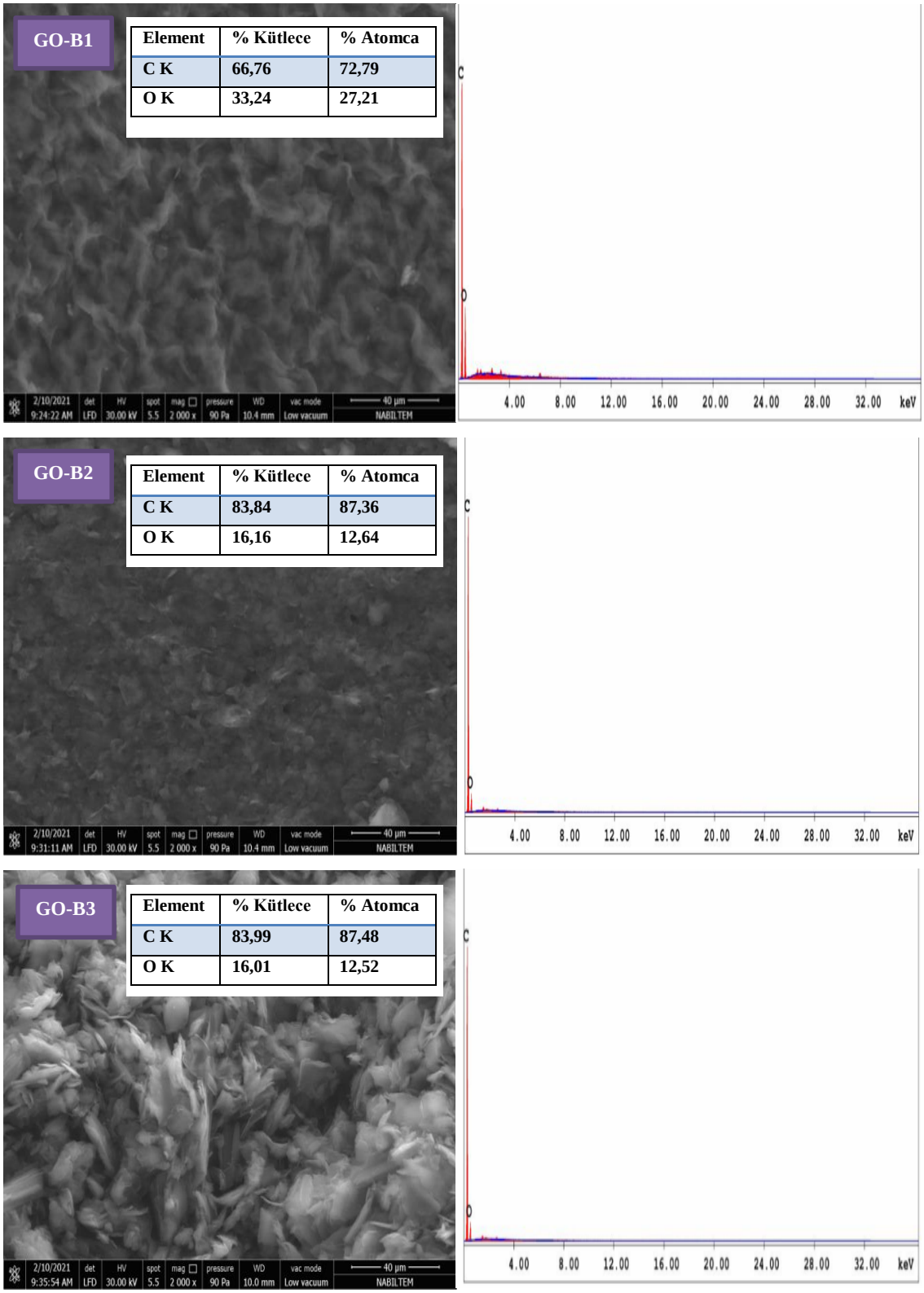
4.1 Kalite Kriteri Analizlerine ait Sonuçların Değerlendirilmesi

4.1.1 Taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen sonuçlar (SEM-EDX)

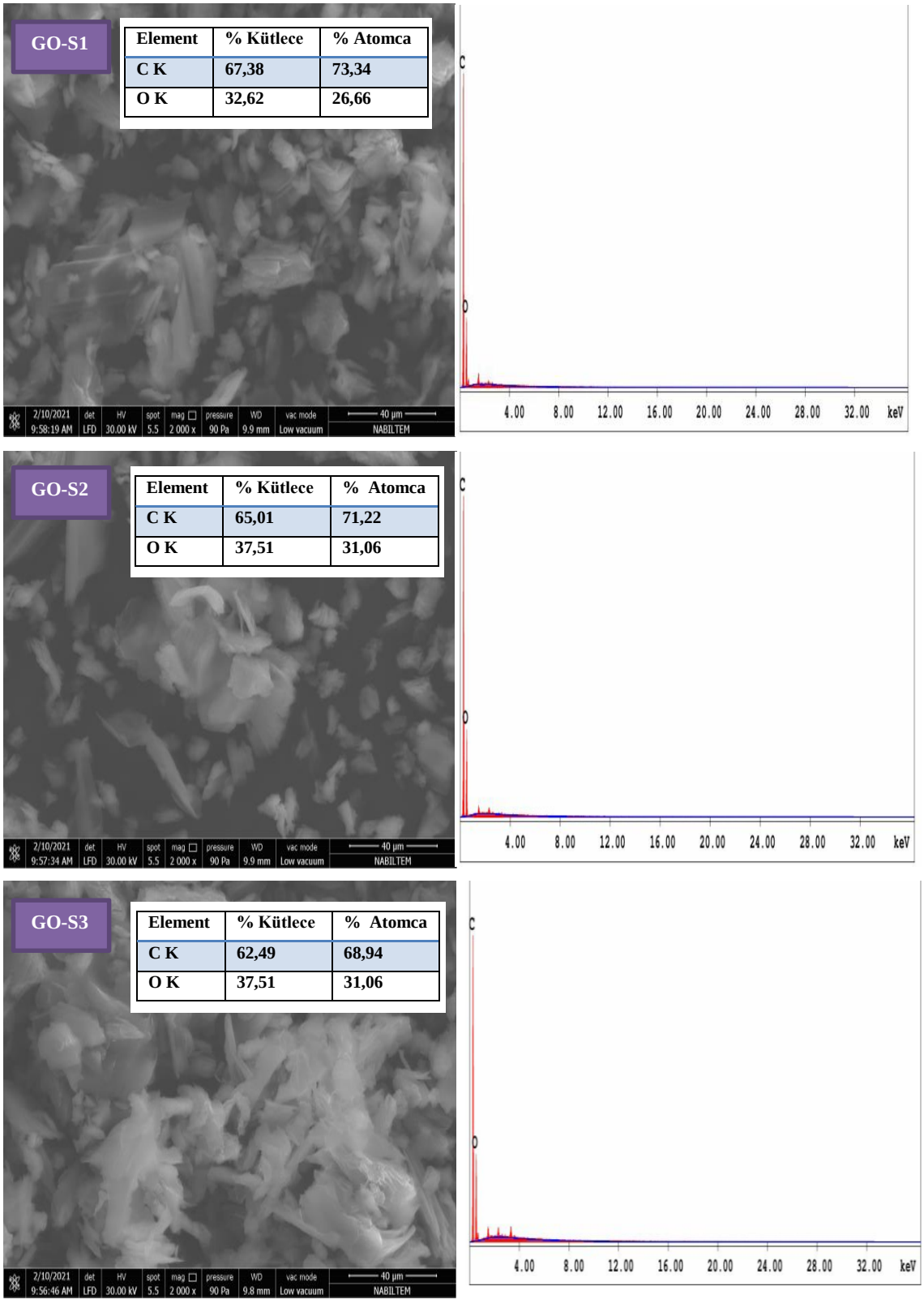
Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemlerinde Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 incelendiğinde, SEM fotoğraflarında grafitin düzgün yapısının oksitlendiği açıkça görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, kimyasal oksidasyon işlemi ile bozulan grafitin yapısı, morfolojik yapısı bozulduğu için 2 boyutlu GO tabakaları halinde kıvrılmış, katlanmış şekilde görülmektedir. Bu kıvrımların sebebinin ise yapıda bulunan oksijen içeren fonksiyonel gruplarından kaynaklandığı şeklinde söylenebilir.

EDX cihazı karbon/oksijen miktarı oranı elementel analiz ile tespit edilmiştir. Buna göre GO yapısında bulunan % karbon atomu miktarıları sırasıyla Brodie (GO-B) 72,79 - 87,48 , Staudenmaier (GO-S) 68,94 - 73,34 , Hummers (GO-H) 65,3 - 73,01 ve Modifiye Hummers (GO-MH) 63,86 - 67,12 aralığında değişmektedir. EDX cihazı karbon/oksijen miktarı oranı elementel analiz sonuçlarına göre % Oksijen atomu içeriği ise Brodie (GO-B) 12,52 - 27,21 , Staudenmaier (GO-S) 26,66 - 31,06, Hummers (GO-H) 26,99 - 34,71 ve Modifiye Hummers (GO-MH) 32,88 - 36,14 aralığında bulunmuştur.

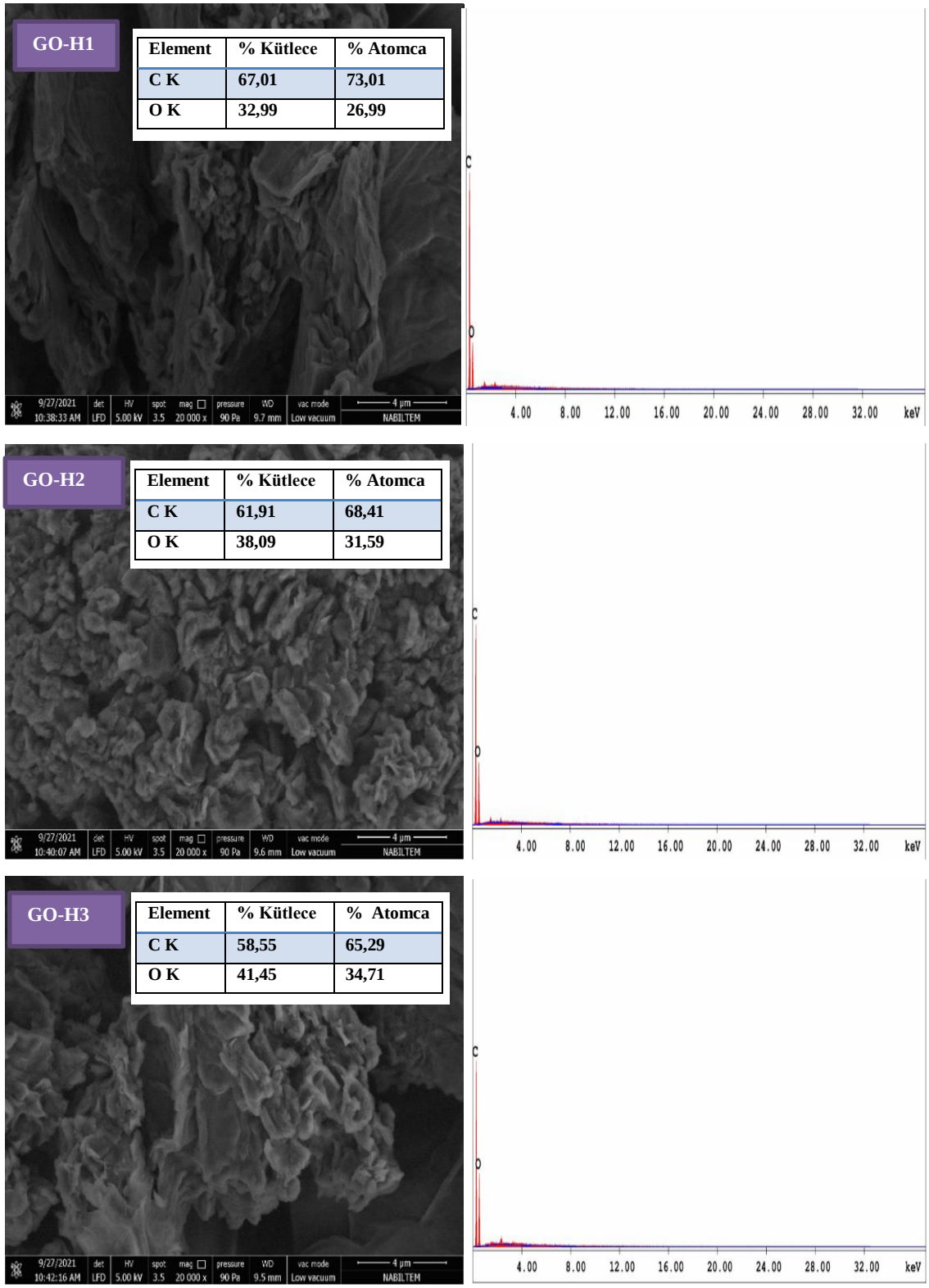
Grafitten grafen oksit sentezindeki oksidasyon sonuçlarına göre C:O oranları; Brodie yöntemi için 5,27 - 2,00, Staudenmeair yöntemi için 1,93 - 1,69, Hummers yöntemi için 2,99 - 1,85 ve Modifiye Hummers yöntemi için 2,03 - 1,81 aralığında değişmektedir. Düşük C/O oranı, yüksek oksijen içeren fonksiyonel grupların konsantrasyonunu göstermektedir.



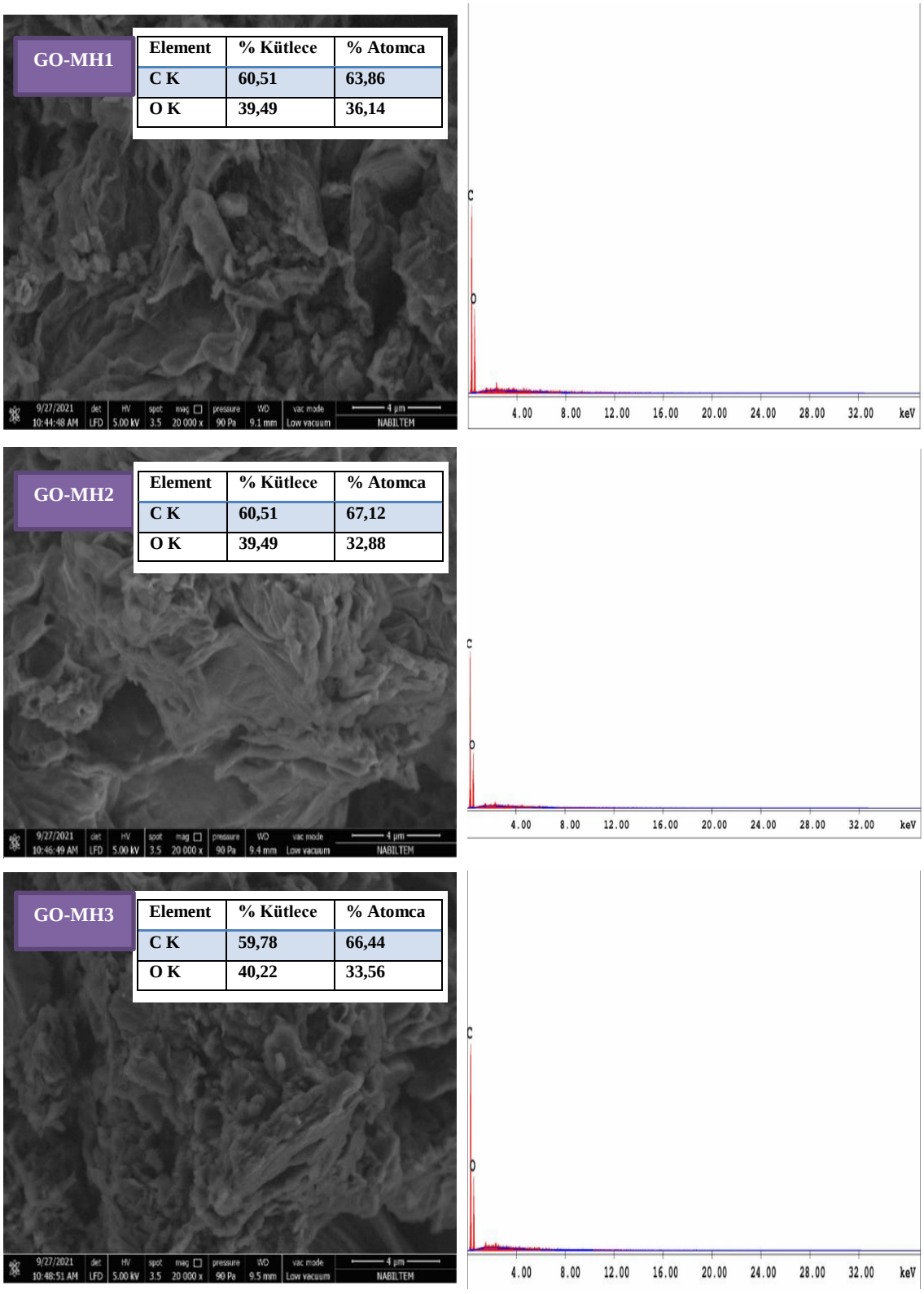
Şekil 4.1 Brodie yöntemi SEM-EDX görüntüleri



Şekil 4.2 Staudenmeair yöntemi SEM-EDX görüntüleri



Şekil 4.3 Hummers yöntemi SEM-EDX görüntüleri



Şekil 4.4 Modifiye Hummers yöntemi SEM-EDX görüntüleri

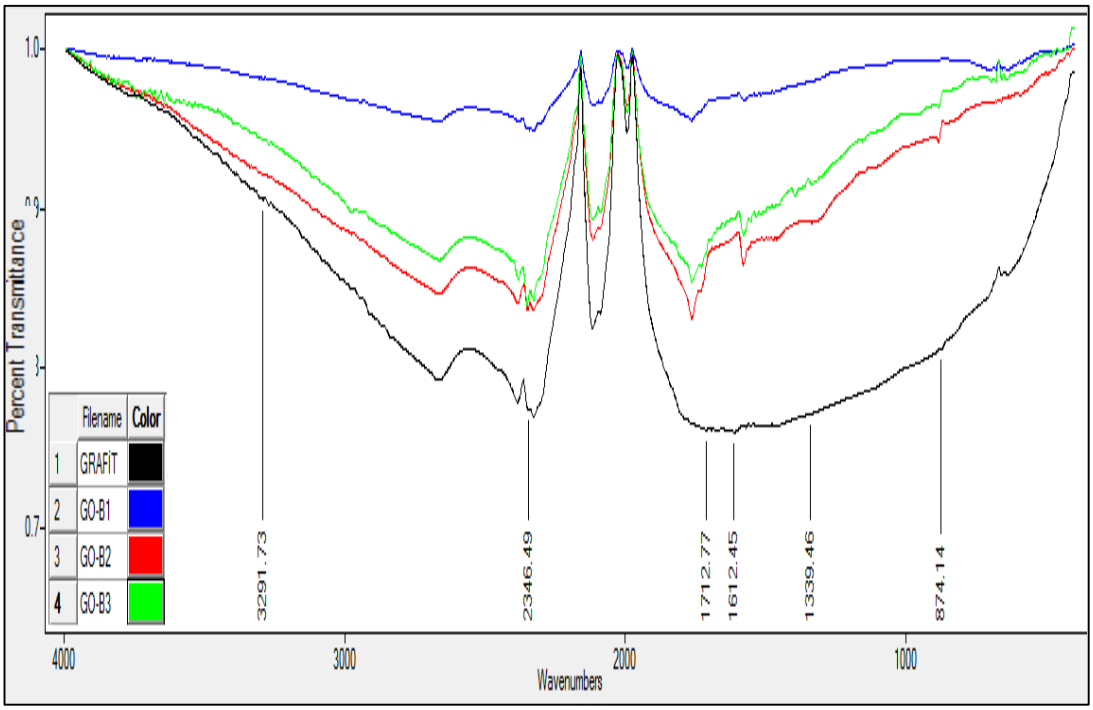
4.1.2 FTIR-ATR analiz sonuçları

Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 incelendiğinde, 3291 cm^{-1}'de hidroksil gruplarına ait olan O - H ve 1712 cm^{-1}'de karboksilik asit gruplarına ait olan C = O gözlemlenmiştir. 1036 cm^{-1}'deki pik, alkoksi grubundaki C - O gerilme titreşimine aittir. 874 cm^{-1}'deki pik, epoksi grubuna (C - O - C) ait gerilim titreşimidir ve 1612 cm^{-1}'de görülen pik, oksitlenmemiş grafit C = C'nin grafitin yapısına aittir. 1712 ile 874 cm^{-1} arasındaki piklerin daha şiddetli ve sık olduğu gözükmektedir (Er 2013). Buda bize Hummers ve Modifiye Hummers yönteminde yapıya bağlanan fonksiyel gruplardaki bağ sayısının Brodie ve Staudenmair yöntemlerine için oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı, grafitten grafen oksit sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir (Topaç 2014). Grafen oksit'in FTIR-ATR bağ yapıları ve dalga sayıları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

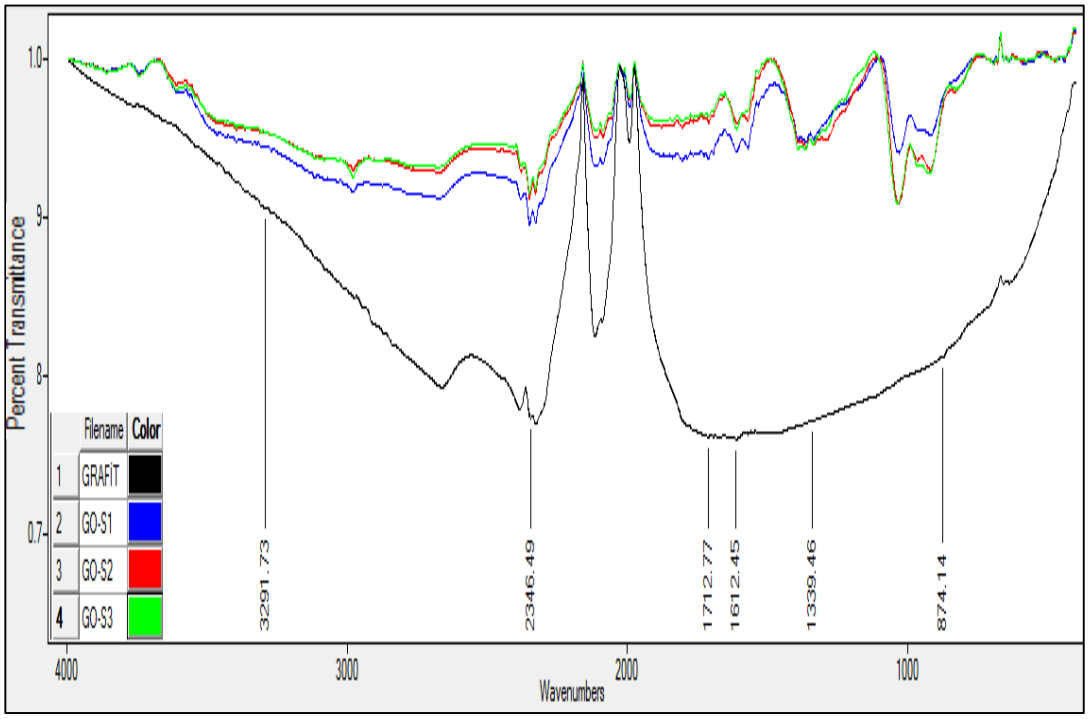
Çizelge 4.1 Grafen oksit'in FTIR-ATR bağ yapıları ve dalga sayıları

FONKSIYONEL GRUP	**BAĞ YAPISI**	**DALGA SAYILARI[1] (cm^{-1})**	**DALGA SAYILARI[2] (cm^{-1})**
Hidroksil	O - H	2500 - 3600	3291
Karbonil	C = O	1720 - 1750	1712
Aromatik	C = C	1590 - 1620	1612
Alkoksi	C - O	1050 - 1250	1036

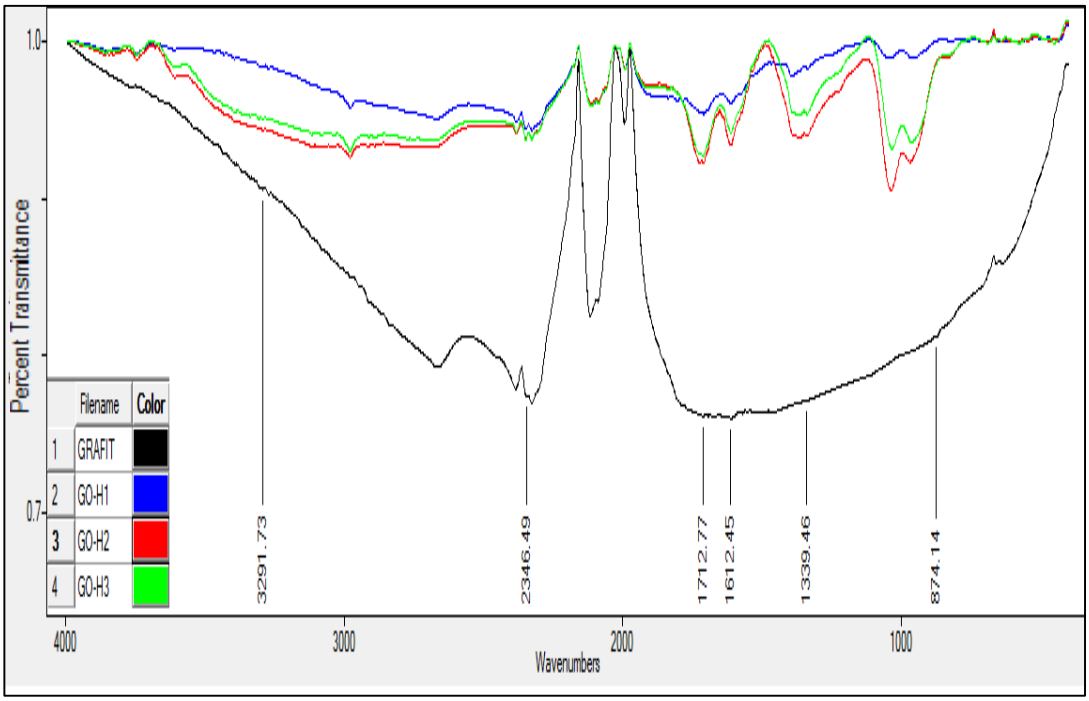
[1] Değerler literatürden alınmıştır (Marcano *et al.* 2010)
[2] Değerler, bu çalışmada yapılan deneyin sonuçlarıdır.



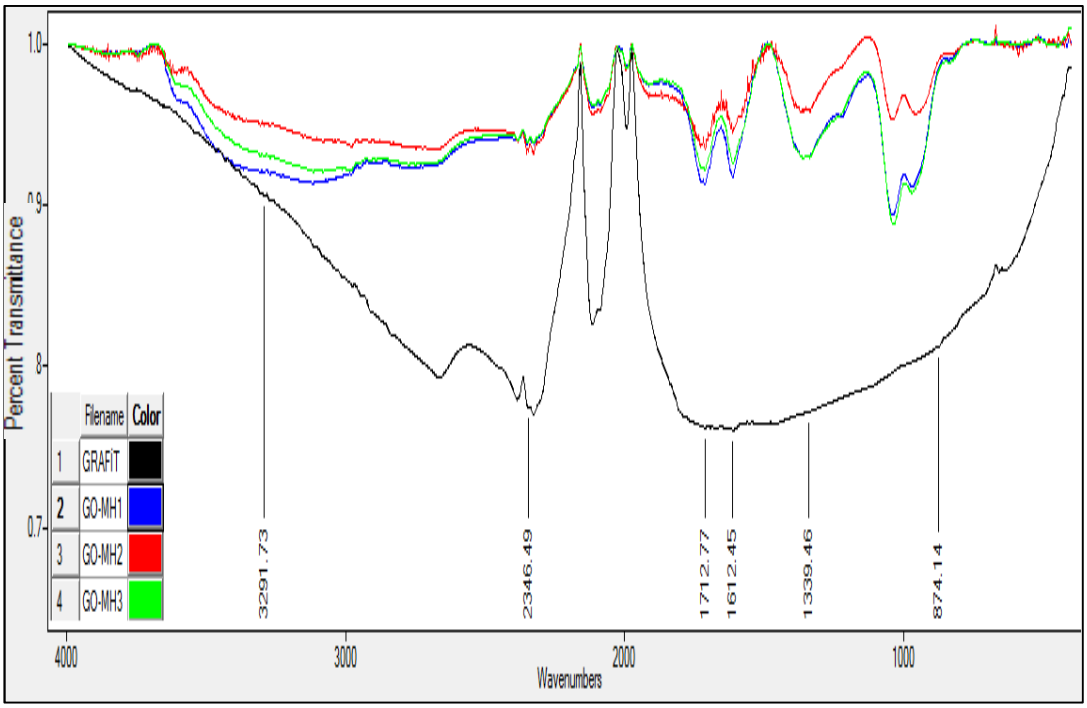
Şekil 4.5 Brodie yöntemi ile sentezlenen GO'ait FTIR-ATR görüntüsü



Şekil 4.6 Staudenmeair yöntemi ile sentezlenen GO'ait FTIR-ATR görüntüsü



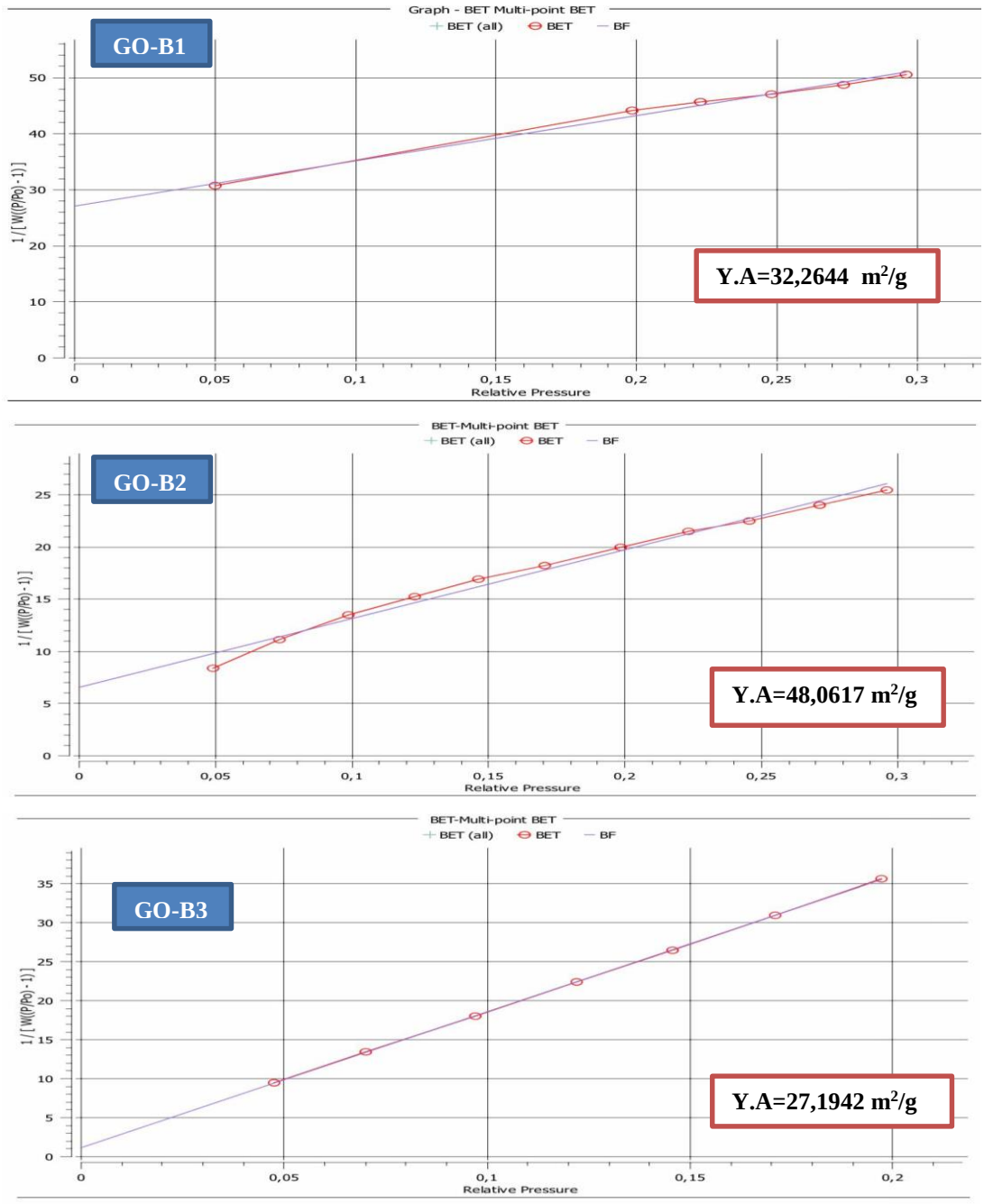
Şekil 4.7 Hummers yöntemi ile sentezlenen GO'ait FTIR-ATR görüntüsü



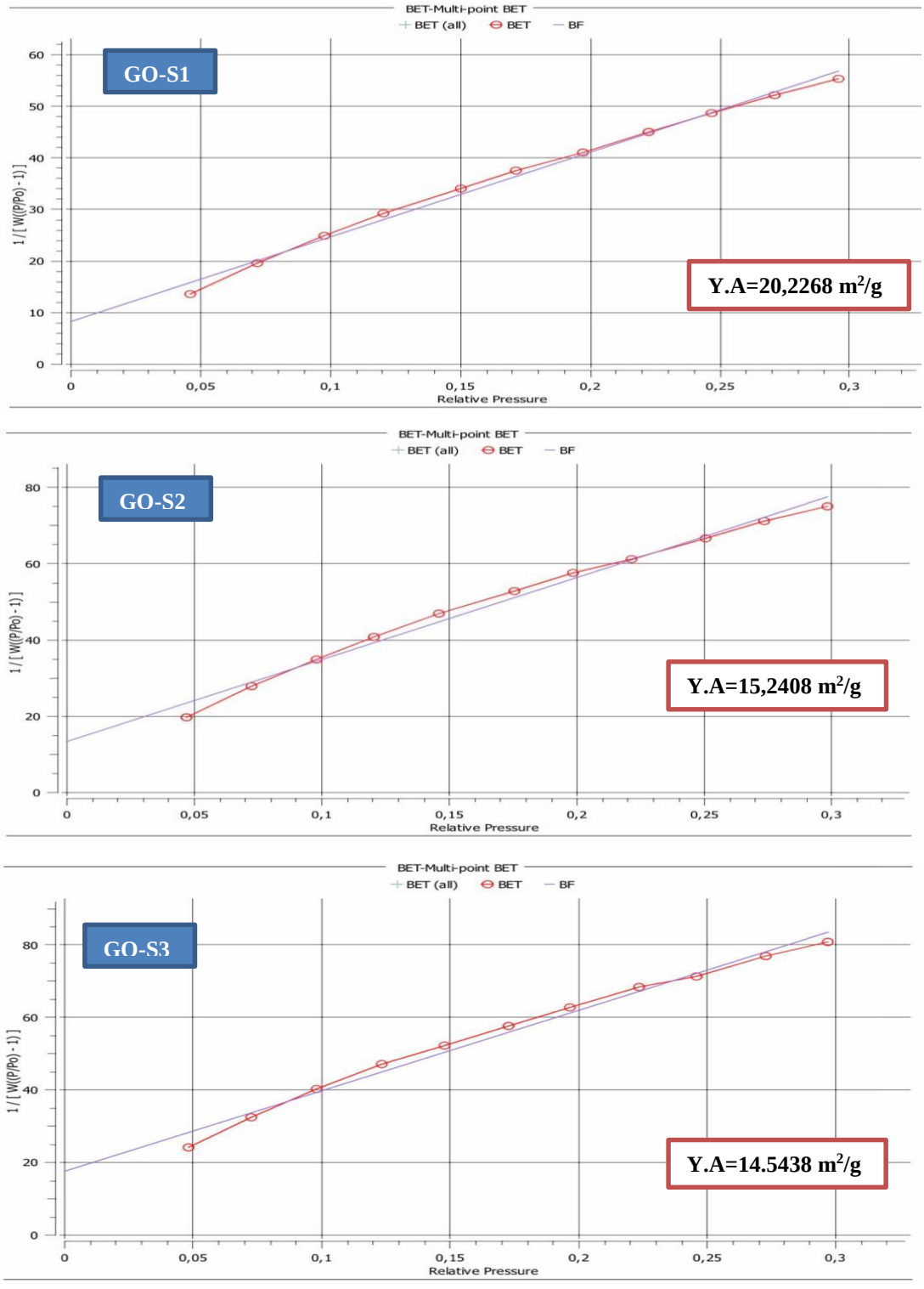
Şekil 4.8 Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO'ait FTIR-ATR görüntüsü

4.1.3 BET (Brunauer Emmett-Teller) yüzey alanın sonuçları

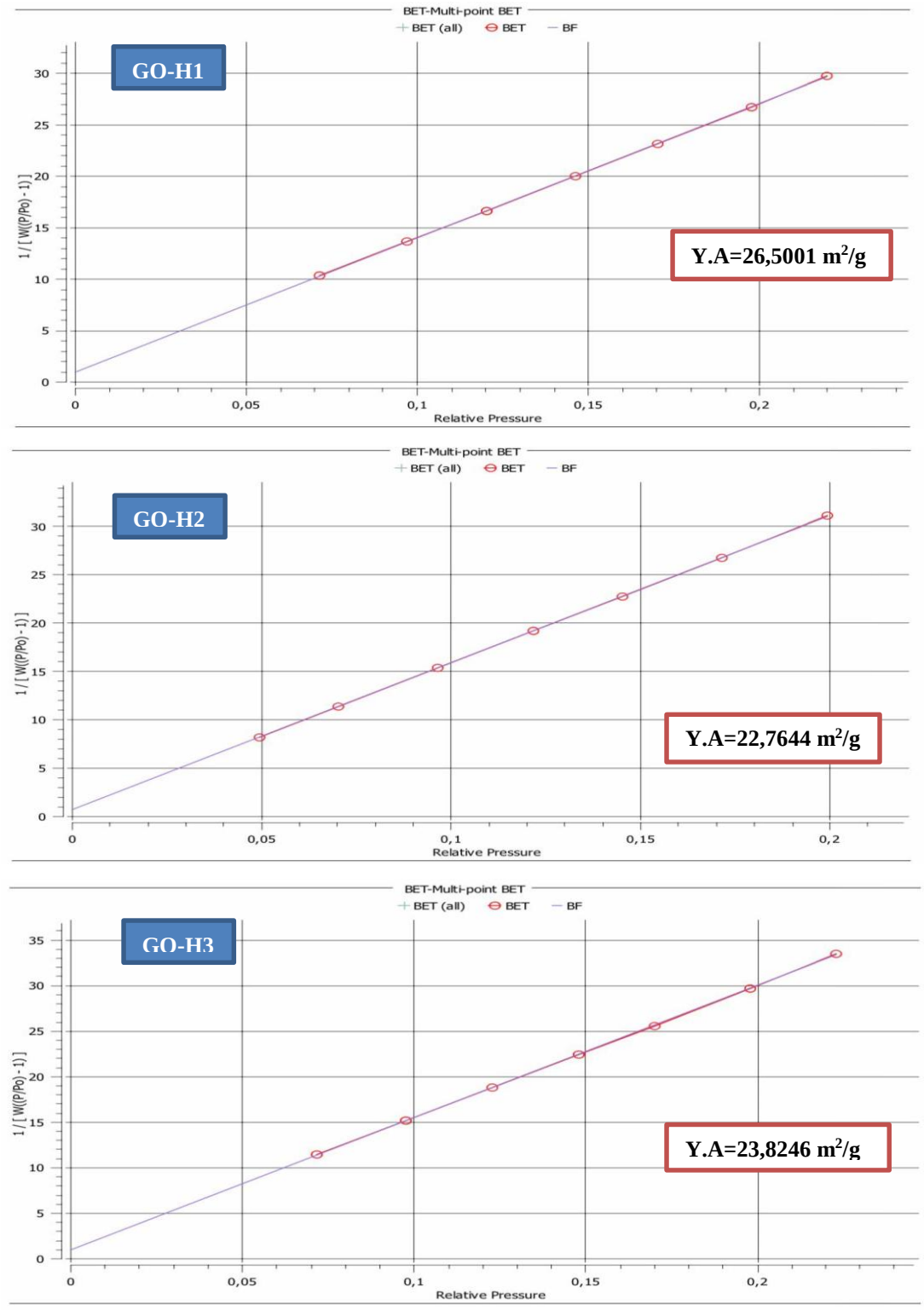
Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de BET analizleri incelendiğinde, grafen oksite ait olan yüzey alanları, Brodie yöntemi için 27 - 48 m^2/g, Staudenmeair yöntemi için bu değer 14 - 20 m^2/g , Hummers yöntemi için 23 - 26 m^2/g ve Modifiye Hummers yöntemi için 16 - 43 m^2/g arasında değerler elde edilmiştir.



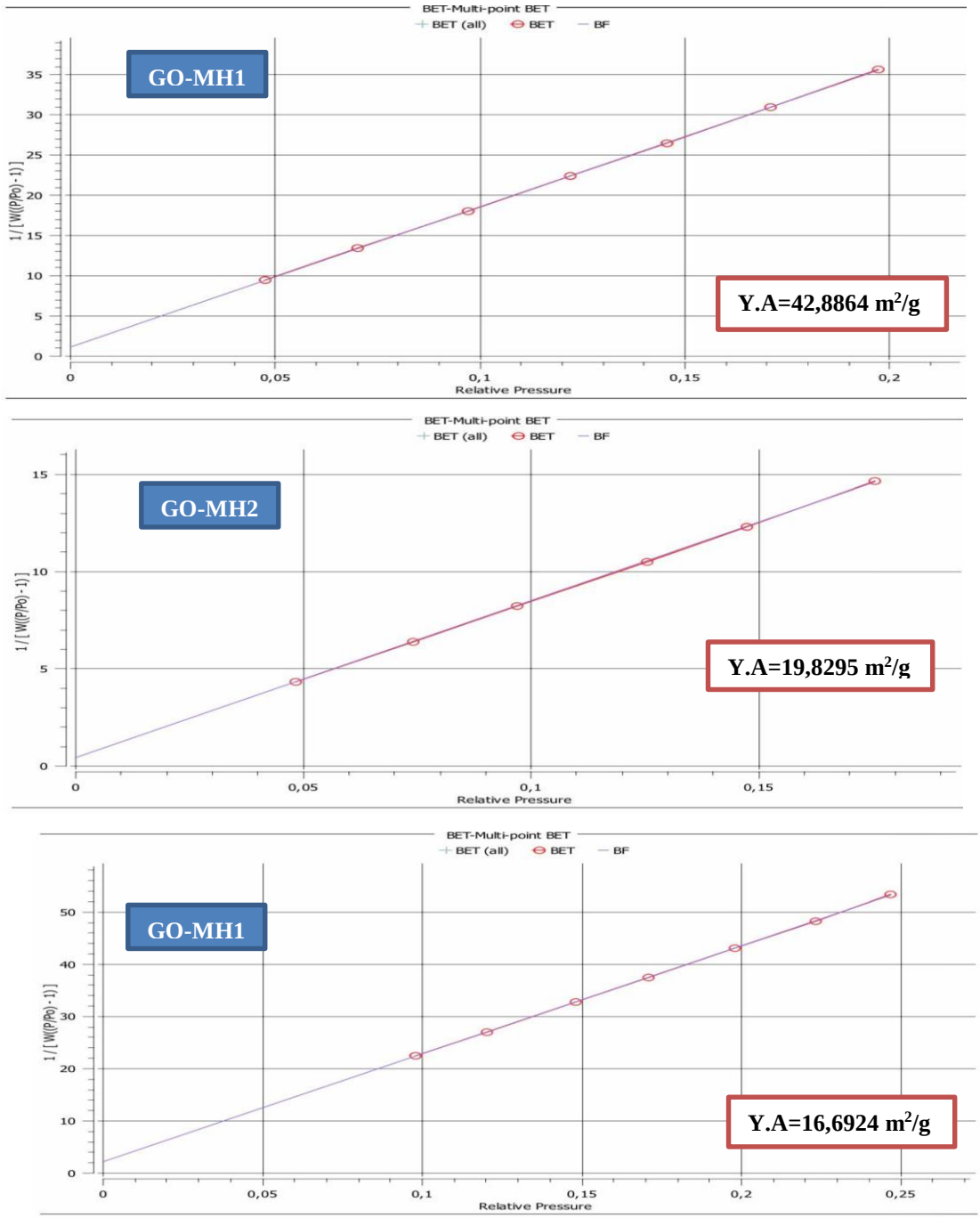
Şekil 4.9 Brodie yöntemi ile sentezlenen GO ait BET spektrumlar



Şekil 4.10 Staudenmeair yöntemi ile sentezlenen GO ait BET spektrumları



Şekil 4.11 Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait BET spektrumları



Şekil 4.11 Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait BET spektrumları

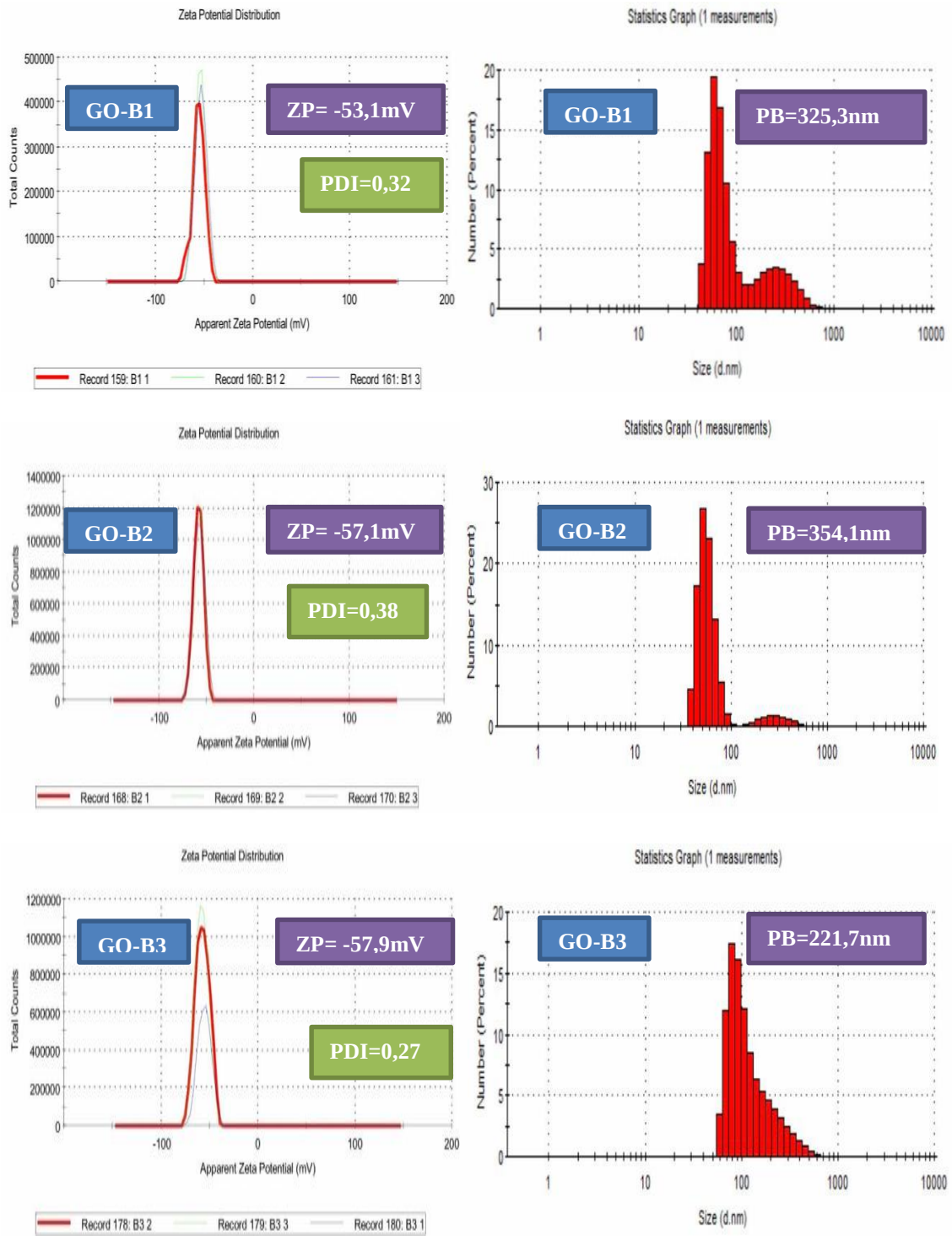
Yüzey alanı değerleri için Brodie yönteminde ultrasonikasyon işleminin (GO-B2) olumlu etkisi olurken, ön ısıtma (GO-B3) işlemi durumda ise olumsuz etki göstermiştir. Staudenmair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemlerinde ise grafite uygulanan ön işlem durumlarında ise (GO-S2, GO-S3, GO-H2, GO-H3, GO-MH1, GO-MH2) yüzey alanı değerleri üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğu görülmüştür.

4.1.4 Zeta potansiyeli ve parçacık boyut dağılımın sonuçları

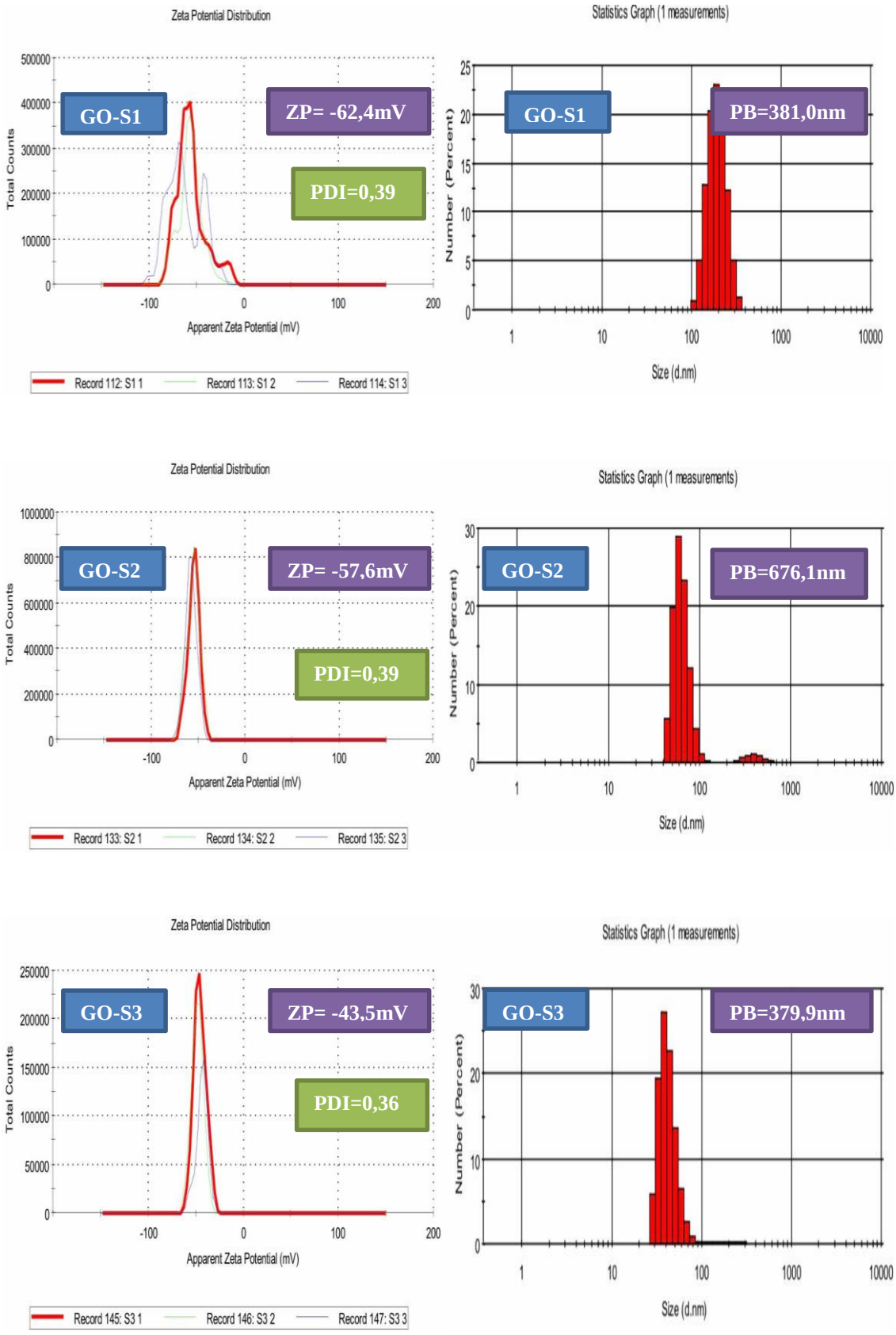
Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da zeta potansiyeli ölçümleri, parçacık boyut dağılımı ve polidispersite indeks ölçümlerine ait sonuçlar verilmiştir. Bu ölçümler Malvern Instruments ZETA-SIZER nano cihazı ile gerçekleştirildi. 0,01 g grafen oksit örnekleri 100 mL saf su içerisine konulmuş ve bu esnada pH ölçülmüş ve 6,5 olarak bulunmuştur. Stabilizasyonu sağlamak için ultrasonikasyon işlemi 5 dakika boyunca cihaz gücü %40 olacak şekilde gerçekleştirildi. Grafen oksite ait olan Zeta potansiyeli sonuçları, Brodie yöntemi için (-53,1) - (-57,9) mV, Staudenmeair yöntemi için bu değer (-43,5) - (-62,4) mV, Hummers yöntemi için (-31,0) - (-55,1) mV ve Modifiye Hummers yöntemi için (-30,2) - (-40,1) mV arasında değerler elde edilmiştir. Parçacık boyutu sonuçları; Brodie yöntemi için (221,7 - 354,3) nm, Staudenmeair yöntemi için bu değer (379,9 - 676,1) nm, Hummers yöntemi için (127,5 - 293,4) nm ve Modifiye Hummers yöntemi için (120,0 - 361,5) nm arasında değerler elde edilmiştir. Polidispersite indeks sonuçları ise; Brodie yöntemi için (0,32 - 0,46), Staudenmeair yöntemi için bu değer (0,36 - 0,51), Hummers yöntemi için (0,27 - 0,40) ve Modifiye Hummers yöntemi için (0,35 - 0,58) arasında değerler elde edilmiştir.

Şekil 4.13'te Brodie yöntemleri incelendiğinde grafite uygulanan ön ısıtma işleminin (GO-B3) ortalama parçaçık boyutu değerlerinde düşüşe neden olduğu ve (GO-B2) ultrasonikasyon işleminin ise 100 nm altındaki parçacıklarının sayısında artışa sebep olduğu görülmektedir. Şekil 4.14'te Staudenmeair yöntemi incelendiğinde grafite uygulanan ön ısıtma işleminin (GO-S3) 100 nm altındaki parçacıklarının sayısında artışa sebep olduğu tespit edilmiştir. Ultrasonikasyon işleminin ise (GO-S2) topaklanmaya sebep olarak ortalama parçaçık boyutu değerlerinde artışa neden olduğu görülmektedir. Grafite uygulanan ön ısıtma işlemininde (GO-S3) zeta potansiyeli değerlerinde olumsuz etkiye sebep olmuştur. Şekil 4.15'te Hummers yöntemi incelendiğinde grafite uygulanan ön ısıtma işlemi (GO-H3) ortalama parçaçık boyutu değerlerinde olumsuz etki gösterirken, ultrasonikasyon işleminin ise (GO-H2) ortalama parçaçık boyutu değerlerinde olumlu etki göstermiştir. Grafite uygulanan ön işlemlerin (GO-H2, GO-H3) zeta potansiyeli değerlerinde ise olumsuz etkiye sebep olmuştur. Şekil 4.16'da Modifiye Hummers yöntemi incelendiğinde grafite uygulanan ön

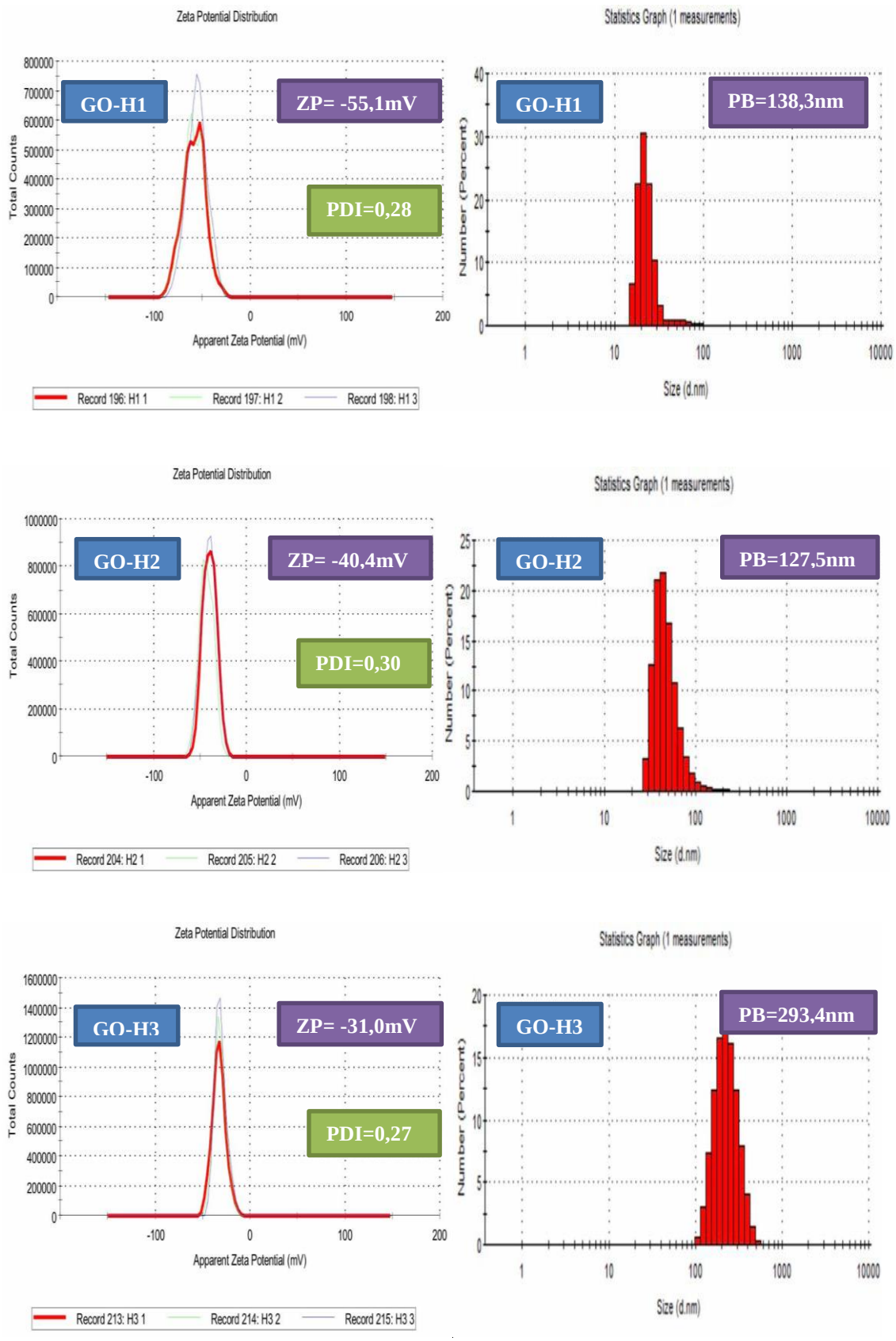
işlemlerin (GO-MH2, GO-MH3) 100 nm altındaki parçacıkların sayısında azalışa sebep olduğu bulunmuştur.



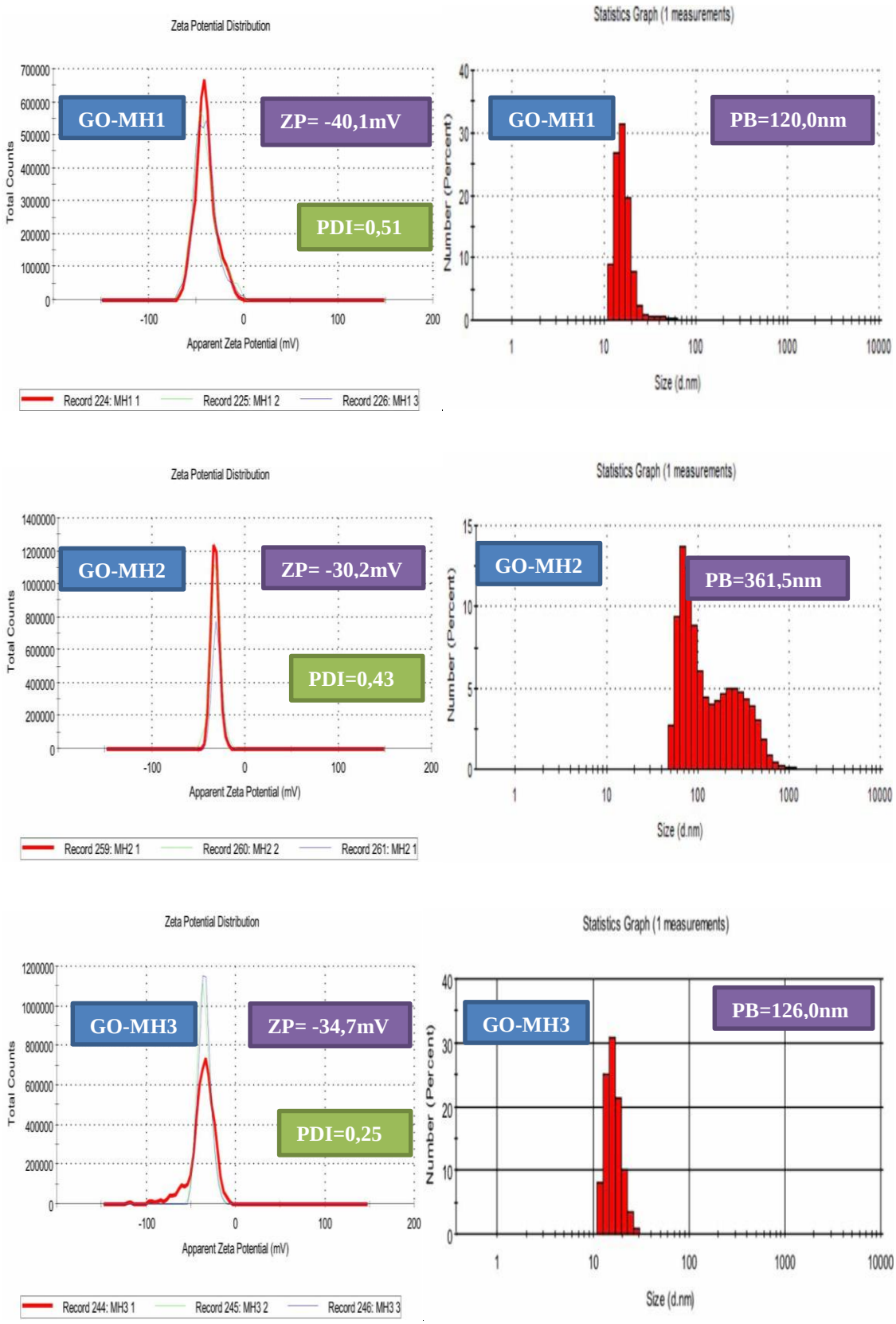
Şekil 4.13 Brodie yöntemi ile sentezlenen GO ait ZETA-SIZE spektrumları



Şekil 4.14 Staudenmeair yöntemi ile sentezlenen GO ait ZETA-SIZE spektrumları



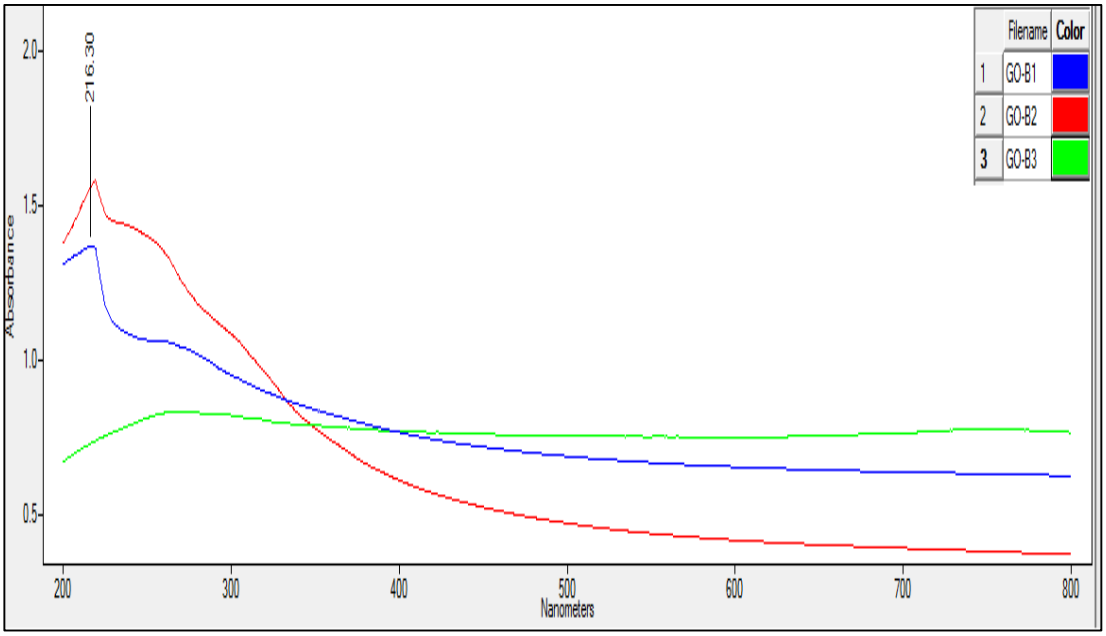
Şekil 4.15 Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait ZETA-SIZE spektrumları



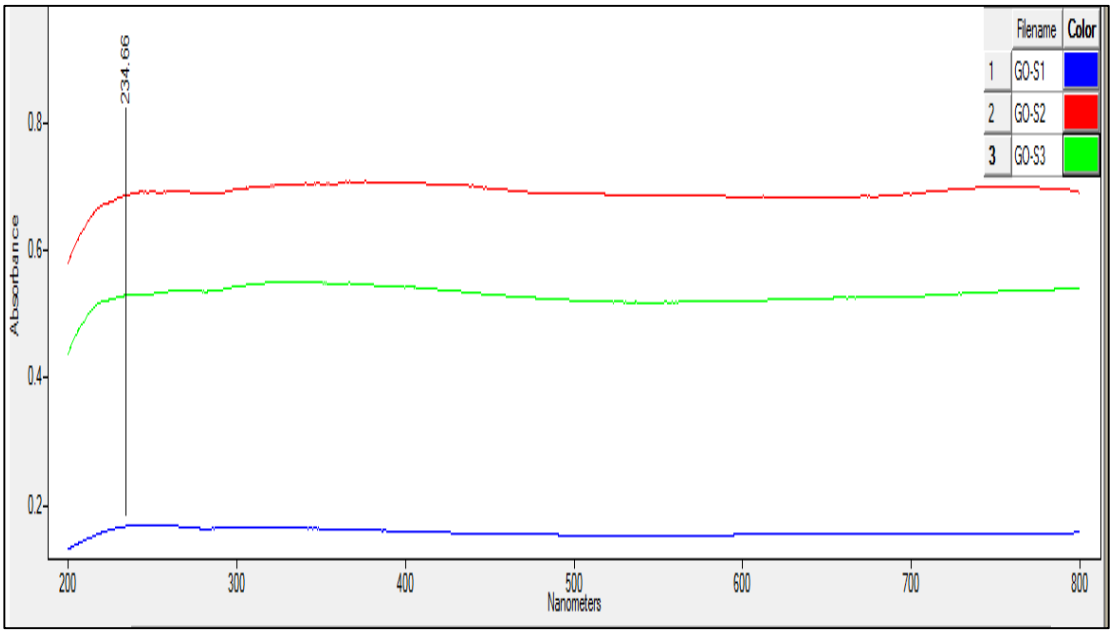
Şekil 4.16 Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait ZETA-SIZE spektrumları

4.1.5 UV-VIS analiz sonuçları

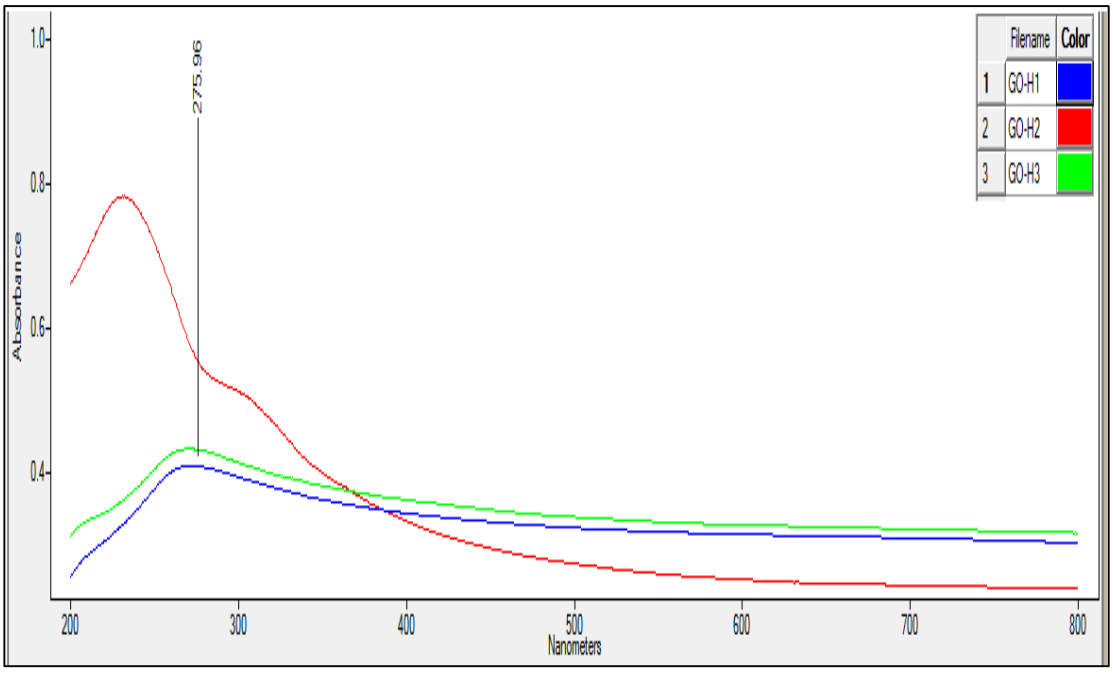
Yaklaşık 215 - 275 nm'deki absorpsiyon piki, aromatik C = C bağlarının π-π* geçişine karşılık gelir ve zayıf piki ise C = O'nun n-π* geçişinden olduğu düşünülmektedir. Absorbans, mevcut aromatik C = C ve C = O miktarlarının bir göstergesidir, ancak konjugasyon derecesi absorpsiyon dalga boyu cinsinden ifade edilebilir. Burada daha yüksek dalga boyu değerleri konjugasyon sisteminin iyi kurulduğunu gösterir (Marcano *et al.* 2010). Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20'de grafitten her yönteme göre (Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri) sentezlenen GO için elde edilen UV-VIS spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlar, 215 - 275 nm bölgesinde maksimum absorpsiyon piki ve 280 – 320 nm bölgede ise zayıf bir piki gösterir. Bununla birlikte, Brodie yönteminin GO'un için maksimum absorpsiyon piki, yaklaşık 216,30 nm, Staudenmeair yöntemi için yaklaşık 234,66 nm ve Hummers yönteminin için yaklaşık 275,96 nm dalga boyunda görünürken Modifiye Hummers yöntemde ise 261,65 nm boyunda zayıf görünmektedir.



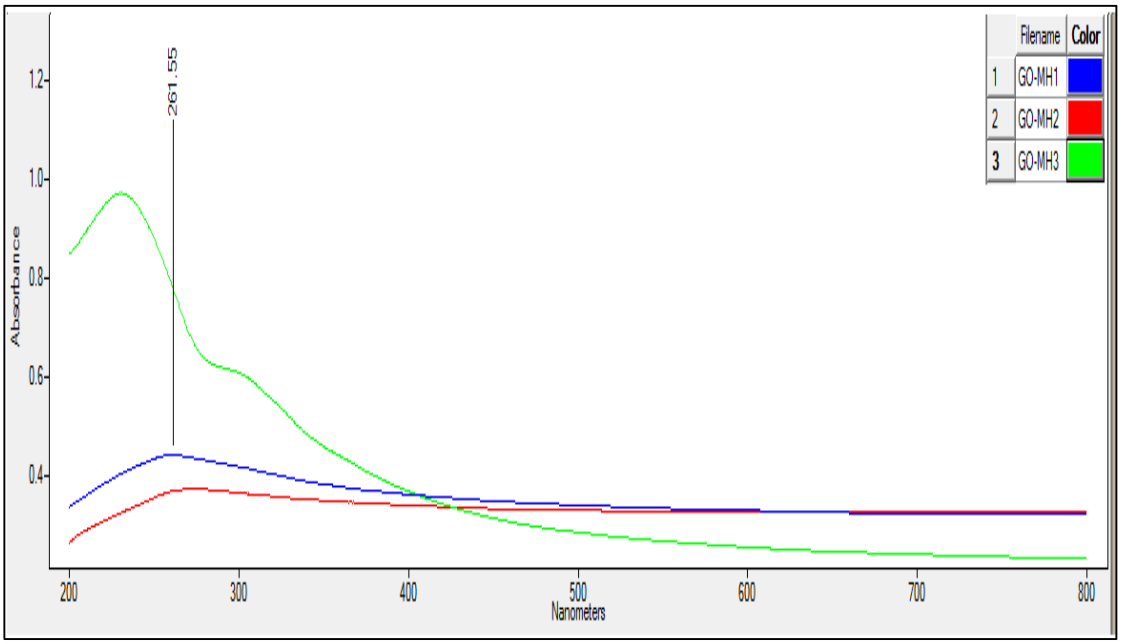
Şekil 4.17 Brodie yöntemi ile sentezlenen GO ait UV-VIS spektrumları



Şekil 4.18 Staudenmeair yöntemi ile sentezlenen GO ait UV-VIS spektrumları



Şekil 4.19 Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait UV-VIS spektrumları

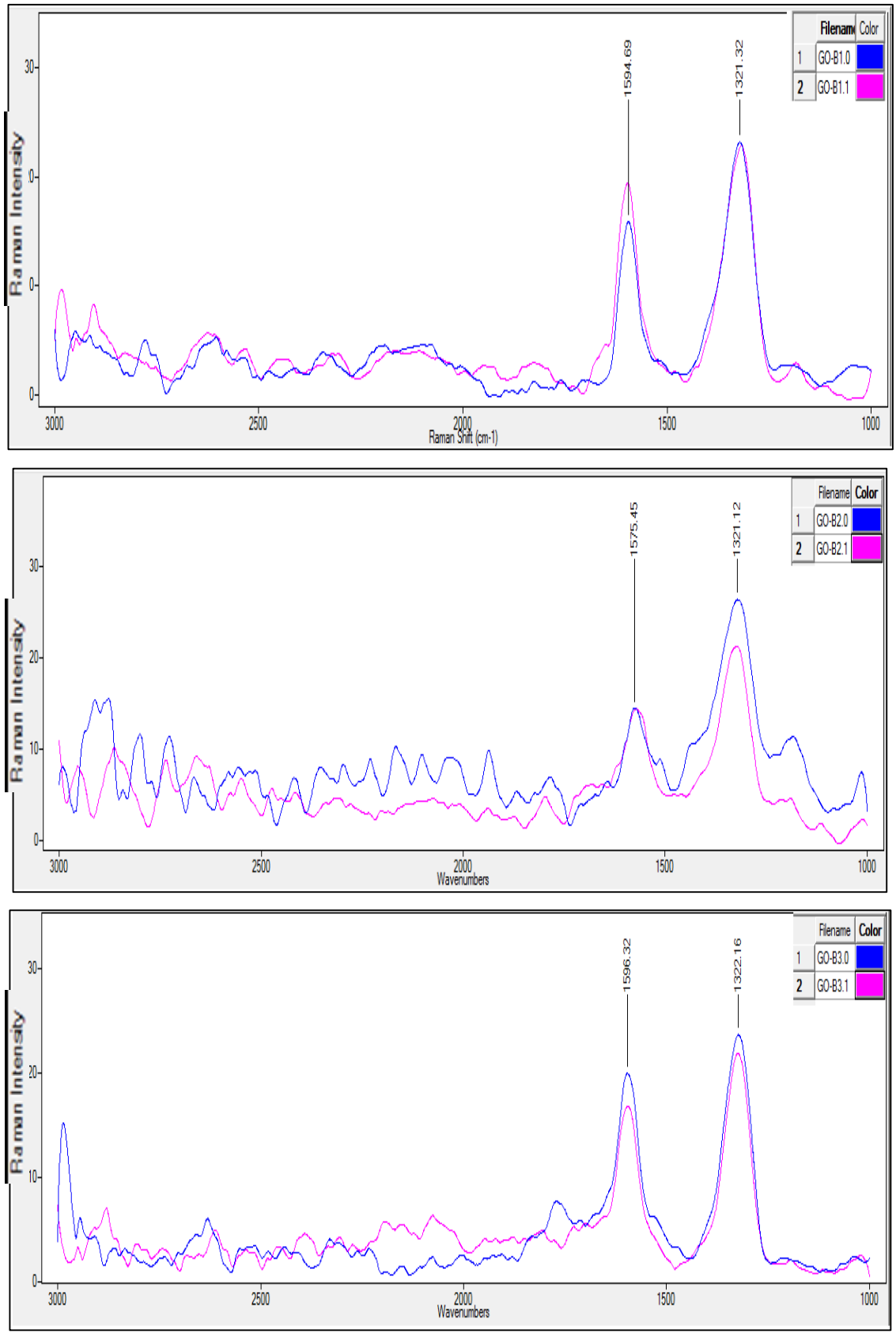


Şekil 4.20 Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ait UV-VIS spektrumları

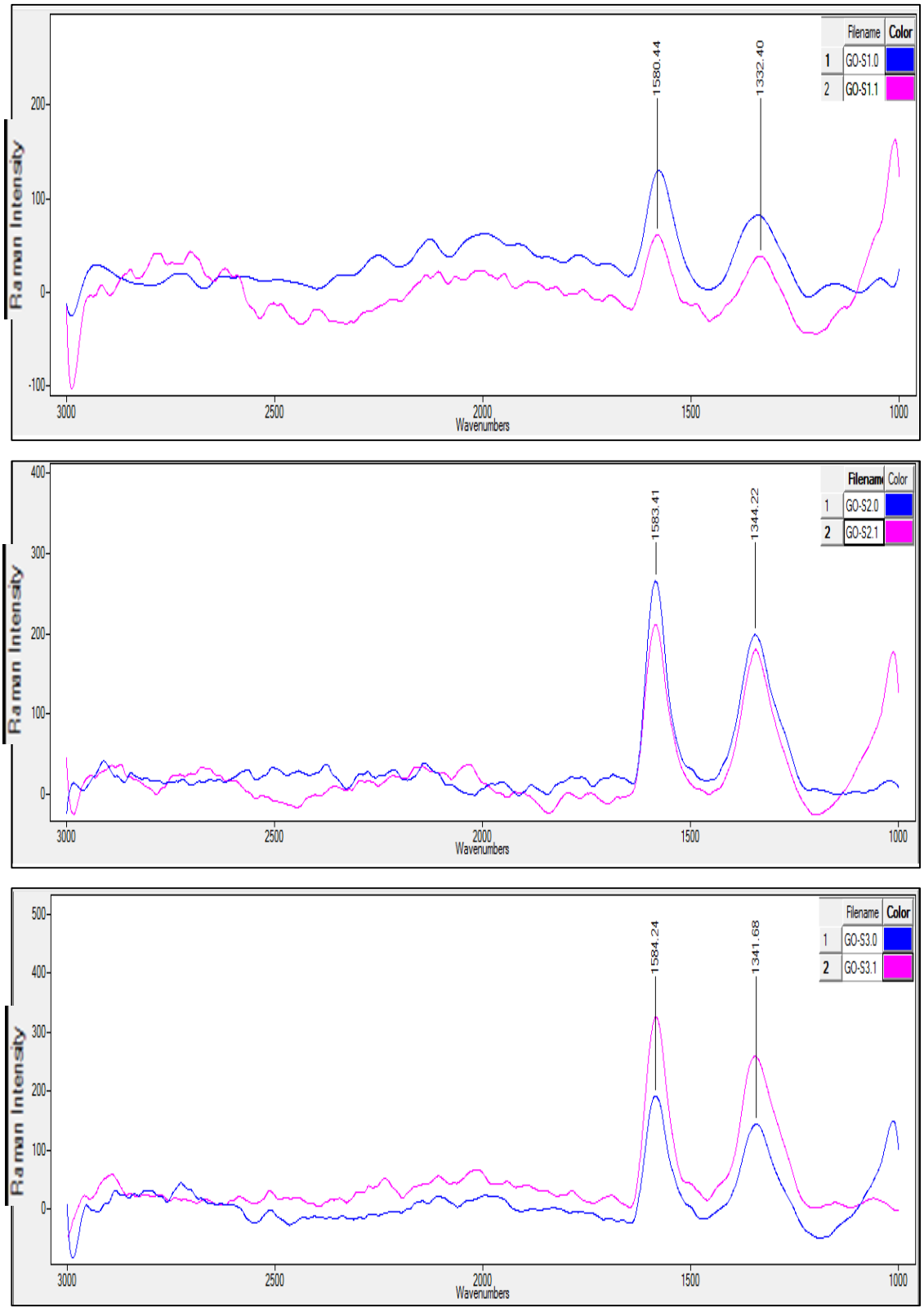
4.1.6 RAMAN analiz sonuçları

GO'nun yapısal özellikleri RAMAN spektroskopisi ile analiz edildi. Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers için GO, D $\approx$ 1335 cm^{-1} ve G $\approx$ 1595 cm^{-1}'de piklerini hemen hemen aynı değere sahiptir. D piki oluşması aromatik halkalarda ve katman kusurlarında daha fazla sp^2 hibrit karbon bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. G piki ise halkalar ve zincirlerdeki sp^2 hibrit karbon atomlarının düzlem içi bağlarının gerilmesi sonucu durumu ile ilişkilidir (Er 2013).

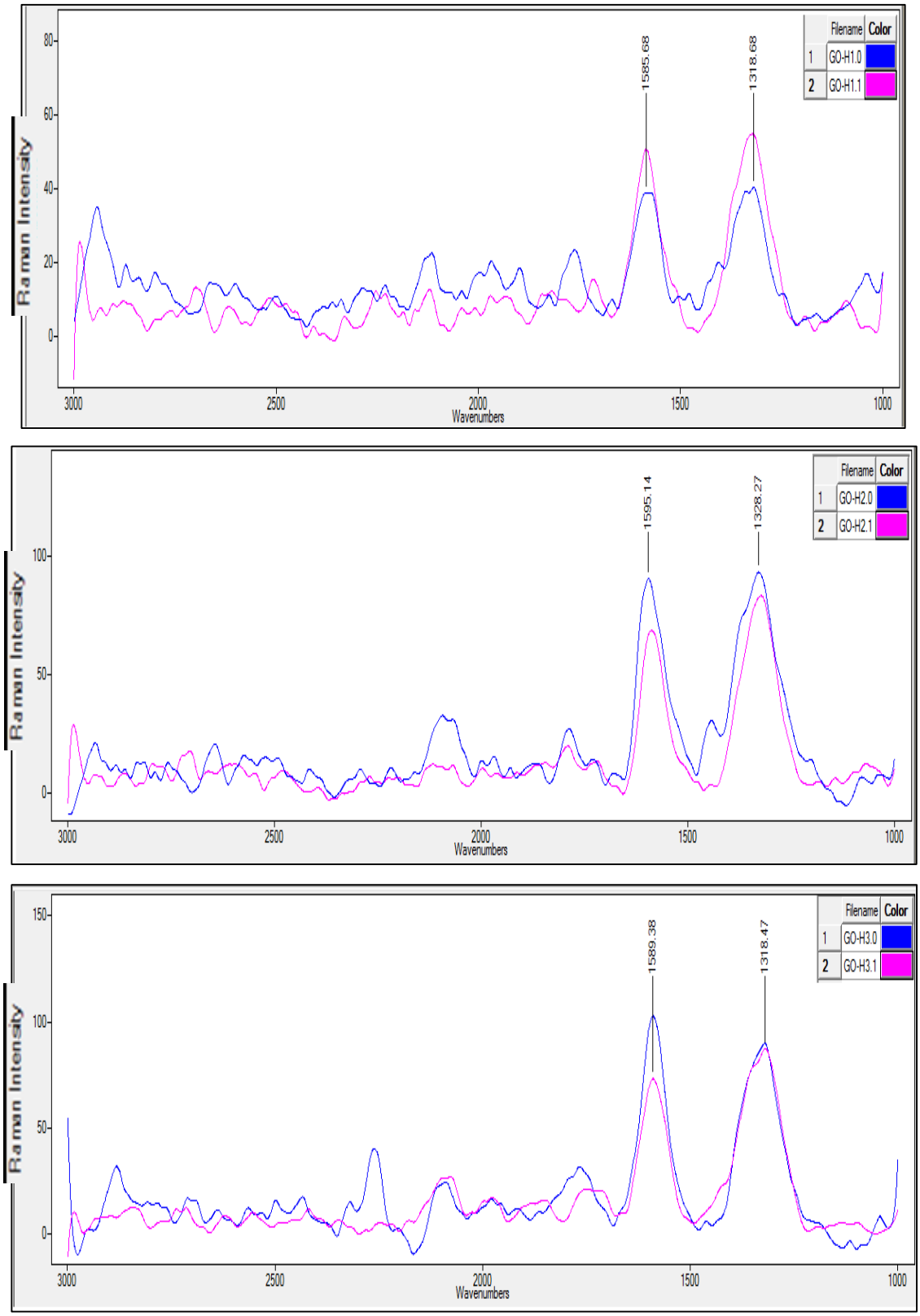
Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemlerine ait GO RAMAN sonuçları her örnek için üç kez yapılarak sırasıyla, Şekil 4.21, 4.22, 4.23 ve 4.24'te verilmiştir. Staudenmair yöntemine ait D/G pik şiddetlerinin diğer yöntemler göre daha yüksek olduğu görülmekte, bu durumun ise yapıdaki kusurun fazla olduğu fakat bunun yanı sıra oksidasyon derecesinin ise daha yüksek olduğu şeklinde yorumlanabilir. D/G değerleri için grafite uygulanan ön işlem durumu Staudemair yönteminde olumlu etki gösterirken, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemlerinde ise olumsuz etki göstermiştir. Ayrıca, Brodie yönteminde ise belirgin bir etki gözlenmemiştir.



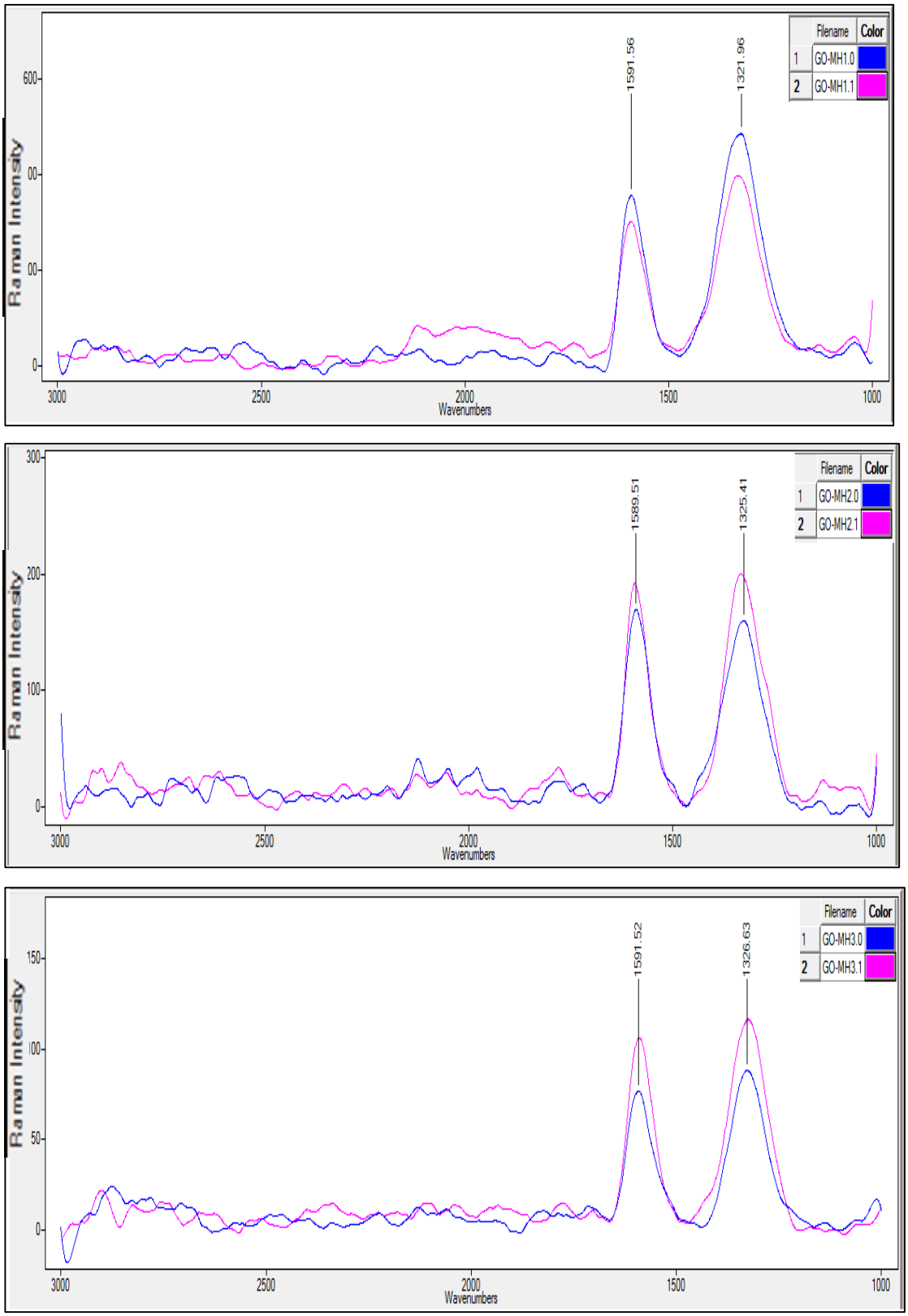
Şekil 4.21 Brodie yöntemi ile sentezlenen GO ait RAMAN görüntüleri



Şekil 4.22 Staudenmeair yöntemi ile sentezlenen GO RAMAN görüntüleri



Şekil 4.23 Hummers yöntemi ile Sentezlenen GO ait RAMAN görüntüleri



Şekil 4.24 Modifiye Hummers yöntemi ile Sentezlenen GO ait RAMAN görüntüleri

4.2 Kalite Kriterine ait Sayısal Sonuçların Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu kısmında Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri kullanılarak elde edilen grafen oksit örnekleri alınmış ve altı adet kalite kriterine göre analiz sonuçları toplu olarak bir tablo halinde verilerek sonuçların değerlendirilmesi yapılmıştır. Çizelge 4.2'de sentezlenen grafen oksit örneklerine ait, SEM-EDX analizi ile elde edilen C/O oranı, RAMAN analizi ile elde edilen D/G piki, BET cihazı ile yüzey alanı (Y.A) ölçümü ve ZETA-SIZER analizi ile parçacık boyut dağılımı (PB), polidispersite indeks (PDI) ve zeta potansiyeli (ZP) analizi sonuçları tekrarları ile birlikte verilmiştir. Çizelge 4.4'te ise; Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te verilen tekrarlı sonuçların ortalamaları verilmiş olup bu sonuçlar üzerinden değerlendirmeler yapılmıştır.

Çizelge 4.2 Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri GO sentezin deneylerine SEM-EDX, RAMAN ve BET sonuçları tekrarlı kalite kriteri sonuçları

ÖRNEK	**C/O**			**ID/IG**		**Y.A (m^2/g)**	
	Seri 1	Seri 2	Seri 3	Seri 1	Seri 2	Seri 1	Seri 2
GO-B1	1,9921	2,0084	2,0220	0,8188	0,6554	30,79	32,26
GO-B2	5,1881	5,3011	5,6269	0,6780	0,5463	43,74	48,06
GO-B3	5,4350	5,2460	5,1199	0,8382	0,7605	25,76	27,19
GO-S1	1,8818	2,0656	1,8392	1,6172	1,5907	20,22	19,97
GO-S2	1,8993	1,8579	1,7374	1,3293	1,3500	15,24	14,77
GO-S3	1,6860	1,6659	1,7122	1,3532	1,3253	12,27	14,54
GO-H1	2,7050	3,3402	2,9525	0,9235	0,9596	25,13	26,50
GO-H2	2,1655	2,1065	2,1496	0,8382	1,1442	22,37	22,76
GO-H3	1,8810	1,8328	1,8604	0,8226	0,9696	22,64	23,82
GO-MH1	1,7598	1,8702	1,7995	0,7631	0,7344	42,20	42,88
GO-MH2	2,0413	2,0731	1,9832	0,9133	0,8711	19,66	19,82
GO-MH3	1,9797	1,9429	1,8826	0,9598	1,0643	16,03	16,69

Çizelge 4.3 Brodie, Staudenmeair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri GO sentezin deneylerine ZETA-SIZER analizi tekrarlı kalite kriteri sonuçları

ÖRNEK	PB (nm)			PDI			ZP (mV)		
	Seri 1	Seri 2	Seri 3	Seri 1	Seri 2	Seri 3	Seri 1	Seri 2	Seri 3
GO-B1	325,4	309,0	314,3	0,32	0,32	0,34	-55,5	-54,9	-53,1
GO-B2	354,2	346,7	458,4	0,46	0,42	0,38	-58,1	-57,3	-57,1
GO-B3	221,8	211,2	230,1	0,27	0,29	0,28	-57,2	-57,9	-55,1
GO-S1	392,0	462,2	380,0	0,40	0,47	0,39	-55,9	-56,4	-62,4
GO-S2	676,1	792,2	480,4	0,39	0,45	0,51	-54,5	-54,9	-57,6
GO-S3	379,0	380,0	462,2	0,36	0,39	0,47	-45,5	-48,3	-43,5
GO-H1	132,2	138,3	144,0	0,34	0,46	0,28	-58,2	-57,9	-55,1
GO-H2	156,9	127,6	128,9	0,36	0,40	0,30	-39,5	-43,0	-40,4
GO-H3	293,4	292,7	287,5	0,27	0,34	0,35	-32,8	-32,1	-31,0
GO-MH1	140,4	123,6	120,0	0,51	0,58	0,54	-39,8	-40,4	-40,1
GO-MH2	365,2	363,8	361,5	0,43	0,43	0,64	-31,9	-31,6	-30,2
GO-MH3	133,7	126,0	160,3	0,35	0,25	0,27	-37,0	-35,5	-34,7

Çizelge 4.4 Brodie, Staudenmeair Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri GO sentezin sonuçlarına ortalama değerleri

ÖRNEK	C/O	ID/IG	Y.A	PB	PDI	ZP
	Ortalama	Ortalama	Ortalama	Ortalama	Ortalama	Ortalama
GO-B1	**2,0075**	0,7371	31,52	316,2	0,32	-54,25
GO-B2	5,3720	0,6212	**45,9**	386,4	0,42	**-57,50**
GO-B3	5,2670	**0,5329**	26,47	**221,0**	**0,28**	-56,73
GO-S1	1,9289	1,6039	**20,09**	411,4	0,42	**-58,23**
GO-S2	1,8316	1,3396	15,00	649,5	0,45	-55,66
GO-S3	**1,6880**	**1,3392**	13,40	**407,0**	**0,40**	-45,76
GO-H1	2,9992	0,9415	**25,81**	138,1	0,36	**-57,06**
GO-H2	2,1405	0,9912	22,56	**137,8**	0,35	-40,96
GO-H3	**1,8580**	**0,8961**	23,23	291,2	**0,32**	-31,96
GO-MH1	**1,8098**	**0,7487**	**42,54**	**128,0**	0,54	**-40,10**
GO-MH2	2,0325	0,8922	19,74	363,5	0,50	-31,23
GO-MH3	1,9350	1,0120	16,36	140,0	**0,29**	-35,73

Brodie yöntemi altı kriter yönünden değerlendirildiğinde; GO-B1 kodlu grafitte ön işlem yapılmayan deneyde SEM+EDX analizinde C/O oranı açısından (2.0075) en iyi sonucu vermiştir. Grafite uygulanan ön işlem durumları C/O oranlarında olumsuz etkiye sebep olmuştur. RAMAN analizindeki D/G oranı açısından (0,5329) en iyi sonucu GO-B3 kodlu grafitte 200ºC ön ısıtma işlem durumunda yapılan deney vermiştir. GO-B1 ve GO-B3 kodlu deneylerin D/G oranları arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. BET analizindeki yüzey alanı (Y.A) en iyi ölçümü 45,9 m^2/g ile GO-B2 kodlu grafitte ultrasonikasyon ön işlem durmunda yapılan deney vermiştir. ZETA-SIZER analizinde parçacık boyutu (PB) açısından en iyi sonucu GO-B3 kodlu (221,0 nm) grafitte 200ºC ön ısıtma işlemi durumundaki deneyde, polidispersite indeksi (PDI) değeri açısından en iyi sonucu (0,28) GO-B3 kodlu grafitte 200ºC ön ısıtma işlemi durumu için yapılan deneyde ve zeta potansiyeli (ZP) değeri açısından en iyi sonucu (-57,5 mV) GO-B2 kodlu grafitte ultrasonikasyon ön işlem durumu için yapılan deneyde elde edilmiştir. Grafitte uygulanan ön işlem durumları parçacık boyutu (PB), polidispersite indeksi (PDI) ve zeta potansiyeli (ZP) ölçümlerinde olumlu etkiye sebep olmuştuır.

Staudenmair yöntemi altı kriter yönünden değerlendirildiğinde; GO-S3 kodlu grafitte 200ºC ön ısıtma işlemi durumunda yapılan deneyde SEM+EDX analizinde C/O oranı açısından (1,6880) en iyi sonucu vermiştir. Grafitte uygulanan ön işlemler C/O oranlarına olumlu etkiye sebep olmuştuır. RAMAN analizindeki D/G oranı açısından (1,3392) en iyi sonucu GO-S2 kodlu grafitte ultrasonikasyon ön işlem yapılan deney vermiştir. RAMAN analizleri göstermiştirki grafite uygulanan ön işlem durumları yapıdaki kusurun azaltılmasına olumlu katkı sağlamıştır. BET analizindeki yüzey alanı (Y.A) en iyi ölçümü 20,09 m^2/g ile GO-S1 kodlu grafitte ön işlem durumu yapılmayan deney vermiştir. Grafitte uygulanan ön işlem durumları yüzey alanı değerlerini olumsuz etkilemiştir. ZETA-SIZER analizinde parçacık boyutu (PB) açısından en iyi sonucu (407,0 nm) GO-S3 kodlu grafitte 200ºC ön ısıtma işlemi durumunda yapılan deneyde, polidispersite indeksi (PDI) değeri açısından en iyi sonucu (0,40) GO-S3 kodlu grafitte 200ºC ön ısıtma işlemi durumunda yapılan deneyde ve zeta potansiyeli (ZP) değeri açısından en iyi sonucu (-58,23 mV) GO-S1 kodlu grafitte ön işlem durumu yapılmayan deneyde elde edilmiştir. Grafitte uygulanan ön işlem durumları parçacık boyutu (PB),

polidispersite indeksi (PDI) olumlu etkiye göstermiş olup zeta potansiyeli (ZP) değerini olumsuz etkilemiştir.

Hummers yöntemi altı kriter yönünden değerlendirildiğinde; GO-H3 kodlu grafitte 200°C ön ısıtma işlemi durumunda yapılan deneyde SEM+EDX analizinde C/O oranı açısından (1,8580) en iyi sonucu vermiştir. Grafitte uygulanan ön işlemler C/O oranlarına olumlu katkı sağlamıştır. RAMAN analizindeki D/G oranı açısından (0,8961) en iyi sonucu GO-H3 kodlu grafitte 200ºC ön ısıtma işlem yapılan deney vermiştir. RAMAN analizleri göstermiştirki grafitte uygulanan ön işlem durumu yapıdaki kusurun azaltılmasına olumlu katkı sağlamıştır. BET analizindeki yüzey alanı (Y.A) en iyi ölçümü 25,81 m^2/g ile GO-H1 kodlu grafitte ön işlem durumu yapılmayan deney vermiştir. Grafitte uygulanan ön işlem durumu yüzey alanı değerlerini olumsuz etkilemiştir. ZETA-SIZER analizinde parçacık boyutu (PB) açısından en iyi sonucu (137,8 nm) GO-H2 kodlu grafitte ultrasonikasyon ön işlemi durumunda yapılan deneyde, polidispersite indeksi (PDI) değeri açısından en iyi sonucu (0,32) GO-H3 kodlu grafitte 200°C ön ısıtma işlemi durumunda yapılan deneyde ve zeta potansiyeli (ZP) değeri açısından en iyi sonucu (-57,06 mV) GO-H1 kodlu grafitte ön işlem durumu yapılmayan deneyde elde edilmiştir. Grafite uygulanan ön işlemler durumları parçacık boyutu (PB), polidispersite indeksi (PDI) olumlu etkiye göstermiş olup zeta potansiyeli (ZP) değerini olumsuz etkilemiştir. .

Modifiye Hummers yöntemi altı kriter yönünden değerlendirildiğinde; GO-MH1 kodlu grafitte ön işlem yapılmayan deneyde SEM+EDX analizinde C/O oranı açısından (1,8098) en iyi sonucu vermiştir. Grafitte uygulanan ön işlem durumları C/O oranlarına olumsuz etkiye neden olmuştur. RAMAN analizindeki D/G oranı açısından en iyi sonucu (0,7487) GO-MH1 kodlu grafitte ön işlem durumu yapılmayan deney vermiştir. Grafitte uygulanan ön işlem durumları D/G değerlerini olumsuz etkilemiştir. BET analizindeki yüzey alanı (Y.A) en iyi ölçümü 42,54 m^2/g ile GO-MH1 kodlu grafitte ön işlem durumu yapılmayan deney vermiştir. Grafitte uygulanan ön işlemler durumu yüzey alanı değerlerini olumsuz etkilemiştir. ZETA-SIZER analizinde parçacık boyutu (PB) açısından en iyi sonucu (128,0 nm) GO-MH1 kodlu grafitte ön işlem durumu yapılmayan deneyde, polidispersite indeksi (PDI) değeri açısından en iyi sonucu (0,29)

GO-MH3 kodlu grafitte 200°C ön ısıtma işlem durumunda yapılan deneyde ve zeta potansiyeli (ZP) değeri açısından en iyi sonucu(-40,10 mV) GO-MH1 grafitte ön işlem durumu yapılmayan deneyde elde edilmiştir. Grafitte uygulanan ön işlem durumları, polidispersite indeksi (PDI) değeri olumlu etkiye sebep olup parçacık boyutu (PB) ve zeta potansiyeli (ZP) değerlerini olumsuz etkilemiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Brodie, Staudenmair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemleri kullanılarak grafitten grafen oksit sentezi yapılmıştır. Bu grafen oksit sentezi üzerine kalite kriterileri (SEM-EDX, RAMAN, BET ve ZETA-SIZER) etkisi incelenerek grafen oksidin karakterizasyonu araştırılmıştır. Ayrıca araştırmada kullanılan deneysel parametreler ve kimyasallar bazı ön deneyler yapılarak seçilmiştir. Brodie, Staudenmair, Hummers ve Modifiye Hummers yöntemlerinin bu kalite kriterleri açısında en iyi sonuçları şu şekilde verilebilir. SEM+EDX analizi açısından en iyi sonucu GO-S3 kodlu deney vermiştir. Staudenmeair yönteminde elde edilen C/O sonucu diğer yöntemler göre daha iyi elde edilmiştir. RAMAN analizi açısından en iyi sonucu D/G piki en düşük olan değer GO-B3 kodlu deney gözüksede, bu şartlardaki deneyin oksidasyon verimi C/O oranı yüksek olduğu için, RAMAN analizi için en iyi sonucun oksidasyon verimi yüksek, ve D/G pik değeri düşük olan GO-MH1 kodlu deneyi seçmek daha doğru olacaktır. BET analizi sonuçları incelediğinde en iyi sonucu GO-B2 kodlu deney vermiştir. Ancak maliyetler ve diğer kalite kriterleriyle birlikte değerlendirilecek olursa, GO-MH1 kodlu deneyi seçmek daha doğru olacaktır. ZETA-SIZER analizi sonuçları incelediğinde parçacık boyutu açısından en iyi sonucu GO-MH1 kodlu deney vermiştir. Polidispersite indeksi değeri açısından en iyi sonucu GO-B3 kodlu deney vermiştir. Zeta potansiyeli değeri açısından en iyi sonucu GO-S1 kodlu deneyde elde edilmiştir. Gerçekleştirilen yöntemlerde Modifiye Hummers ve Brodie yöntemleriyle sentezlenen grafen oksit örneklerinin disperse eğilimlerinin diğer yöntemlere göre daha iyi olduğu gözlemsel olarak değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında grafen oksit sentez yöntemlerini birbiri ile kıyaslayarak analiz edilmesi amaçlanmıştır. Tüm elde etmiş olduğumuz sonuçlar değerlendirildiğinde Modifiye Hummers yönteminin maliyet ve ürün performansı açısı göz önüne alındığında diğer tüm yöntemlere göre açık bir üstünlüğü gözlemlenmiştir. Staudenmair yönteminde C/O (oksidasyon) ve D/G (yapıdaki kusur) oranları yüksek bulunmuştur.Oksidasyon derecesinin yüksek olması istenirken, yapıdaki kusurun ise düşük olması amaçlanır. Bazı ilave denemeler gerçekleştirildiği takdirde yüksek olan D/G piklerinin düşürülebileceği kanaatindeyiz. Brodie yönteminde ise GO'nun, diğer

yöntemler ile elde edilen yüzey alanına göre, daha iyi çıktığı tespit edilmiştir. Bu durum ise Brodie yönteminde kullanılan potasyum klorat miktarının fazla olması sebebiyle daha gözenekli bir yapı oluştuğu şeklinde izah edilebilir. Buda özellikle büyük yüzey alanı istenen grafen oksit uygulamalarında, Brodie yönteminin kullanılmasını bir avantajı olarak ortaya çıkmaktadır.

Grafen oksitin kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Farklı yöntemler ile sentezlenen grafen oksit numuneleri uygulama alanlarına göre farklı performans gösterebileceğinden dolayı, sentez performansı düşük olan bir yöntem bile, çok farklı uygulamalarda tercih edilebilmesi mümkün olabileceği kanaatindeyiz.

KAYNAKLAR

Ahmad, H., Fan, M. and Hui, D. 2018. Graphene oxide incorporated functional meterials: A review, Composites Part B, 145: 270-280.

Berman, M. 2005. The location of the diamond-cutting industr. Annals of the American Association of Geographers, 61(2): 316 – 328.

Botas, C., Alvarez, P., Blanco, P., Granda, M., Blanco, C., Santamarıa, R., Romasanta, L. J., Verdejo, R., Lopez-Manchado, M. A. and Menendez, R. 2013. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. Science Direct. Carbon, 65: 156-164.

Brodie, B. C. 1859. On the atomic weight of graphite. Philosophical transactions of the royal society of London, 149: 249-259.

Contreras, J. G. and Briones, F. C. 2015. Graphene oxide powders with diffrent oxidation degree, prepared by synthesis variations of the hummers metot. Materials Chemistry and Physcis, 153(1-2): 209-220.

Çuhadaroğlu, A. D. ve Kara, E. 2018. Grafit: Bir genel değerlendirme. SDÜ Teknik Bilimler Dergisi, 8(1): 15-33.

Doğan, Ö. H. 2014. Grafen oksitin elektro kimyasal indirgenmesi ile grafen ve metal - grafen kompozit sentezi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 233 sayfa, Erzurum.

Dörtoğul, C. 2018. Grafen oksitin sentezlenmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 33 sayfa, Konya.

Dreyer, D. R., Park S., Bielawski, C. W. and Ruoff, R. S. 2009. The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews, 39(1): 228-240.

Er, E. 2013. Grafen oksidin sülfürik ve fosforik asit varlığında indirgenmesi ve elektro analitik uygulamalarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 122 sayfa, Ankara.

Feicht, P., Biskupek, J., Gorelik, T., Renner, J., Halbig, C., Maranska, M., Puchtler, F., Kaiser, U. and Eigler, S. 2019. Brodie's or Hummers's method: Oxidation conditions determine the Structure of graphene oxide. Chemistry – A European Journal, 25(38): 8955-8959.

Ferrari, A. C. and Basko, D. M. 2013. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. Nature Nanotechnology, 8(4), 235-246.

Franklin, R. E. 1951. The structure of graphitic carbons. Acta Crystallographica, 4: 253-261.

Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. and Ajayan, P. M. 2009. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. Nature Chemistry, 1(5): 403-408.

Ghazizadeh, S., Duffour, P., Skipper, N., Billing, M. and Bai, Y. 2017. An investigation into the colloidal stability of graphene oxide nano-layers in alite paste. Cement and Concrete Research, 99(122): 116-128.

Gupta, V., Sharma, N., Singh, U., Arif, M., Singh, A. 2017. Higher oxidation level in graphene oxide. Optik, 143: 115-124.

Hofmann, U. and Holst, R. 1939. Über Die Säurenatur Und Die Methylierung Von Graphitoxyd. Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 72(4): 754-771

Hummers, W. S. and Offeman, R.E. 1958. Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society, 80(6): 1339.

Kashyap, S., Mishra, S. and Behera, S. K. 2014. Aqueous colloidal stability of graphene oxide and chemically converted graphene. Hindawi Publishing Corporation. Journal of Nanoparticles, Article ID 640281.

Khan, Z. U., Kausar, A., Ullah, H., and Badshah, A. 2016. A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques. Journal of Plastic Film and Sheeting, 32(4): 336-379.

Korucu, H., Simşek, B. and Yartası, A. 2018. A TOPSIS-Based Taguchi design to investigate optimum mixture proportions of graphene oxide powder synthesized by Hummers method. Arabian Journal for Science and Engineering, 43: 6033-6055.

Lerf, A., He, H., Forster, M. and Klinowski, J. 1998. Structure of graphite oxide revisited. The Journal of Physical Chemistry B, 102(23): 4477-4482.

Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S. 2009. Largearea synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. Science, 324: 1312-1314.

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

Mendonca, J.P.A., Lima, A., Roldao, J., Martins, J.S., Junqueira, G.M.A., Quirino, W.G. and Sato, F. 2018. The role of sulfate in the chemical synthesis of graphene oxide. Materials Chemistry and Physics, 215:203-210.

Muzyka, R., Kwoka, M., Smedowski, L., Diez, N. and Gryglewicz, G., 2017. Oxidation of graphite by different modified Hummers metots. New Carbon Materials, 177: 488.

Nakajima, T., Mabuchi, A. and Hagiwara, R. 1988. A new structure model of graphite oxide. Carbon, 26(3): 357-361.

Nanotokloji, 2021. Web sitesi. Http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/nanobilimve-nanoteknoloji-nanoteknoloji.html). Erişim Tarihi: 10.12.2021.

Neto, C. A. H., Guinea, F. and Peres, N. 2006. Drawing conclusions from graphene. Physics. World, 19(11): 33-37.

Pavoski, G., Maraschin, T., Fim, F., Balzaretti, M. N., Galland, G. B., Moura, C. and Basso, R. N. 2016. Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. Materials Research, 20(1): 53-61.

Pei, S. and Cheng, H. M. 2012. The reduction of graphene oxide. Carbon, 50(9).

Perrozzi, F., Prezioso, S. and Ottaviano L. 2014. Graphene oxide: from fundamentals to applications. Journal of Physics: Condensed Matter, 27(1): 013002 (21pp).

Poh, H.L., Sanek, F., Ambrosi, A., Guanjia, Z., Sofer, Z. and Pumera, M. 2012. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. Nanoscale, 4(11): 3515-22.

Qi, T., Huang, C., Yan, S., Li X. and Pan S. Y. J. 2015. Synthesis, characterization and adsorption properties of magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites, Talanta, 144: 1116-1124.

Raman, C. V. and Krishnan, K. S. 1928. A new type of secondary radiation. Nature, 121 (3048): 501-502.

Rattana, T., Chaiyakun, S., Witit-anun, N., Nuntawong, N., Chindaudom, P., Oaew, S., Kedkeaw, C., Limsuwan, P. 2012. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. Proc. Eng, 32: 759– 764.

Rosca, I., Watari, F., Uo, M., Akasaka, T. 2005. Oxidation ofmultiwalled carbon nanotubes by nitric acid. Carbon, 43(15): 3124-3131.

Ruess, G. 1947. Über Das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd). Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 76(3), 381-417.

Sali, S., Mackey, H. R. and Abdala, A. A.. 2019. Effect of graphene oxide synthesis method on properties and performance of polysulfone-graphene oxide mixed matrix membranes. Nanomaterials, 9(5): 769.

Scholz, W. and Boehm, H. P. 1969. Untersuchungen am graphitoxyd. Zeitschrift for Anorganische und Allgemeine Chemie, 369: 327-40.

Shahriary, L. and Athawale, A.A. 2014. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering, 2: 58–63.

Sheshmani, S. and Fashapoyeh M. A. 2013. Suitable chemical methods for preparation of graphene oxide, graphene and surface functionalized graphene nanosheets. Scientific Paper, 60(4): 813–825.

Shojaeenezhad, S.S., Farbod, M. And Iraj, K. 2017. Effects of initial graphite particle size and shape on oxidation time in graphene oxide prepared by Hummers metot., Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2: 470-475.

Smith, A T., Lachance, A. M., Zeng, S., Lui, B., Sun, L. 2019. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. Nano Materials Science, 1(1): 31-47.

Staudenmaier, L. 1898. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 31(2): 1481-1487.

Szabo, T., Berkesi, O., Forgo, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D. and Dekany, I. 2006. Evolution of Surface Functional Groups in a Seris of Progressively Oxidized Graphite Oxides. Chemistry of Materials, 18(11): 2740-2749.

Şimşek, B., Ultav, G., Korucu, H. and Yartaşı, A., 2018. İmprovement of the graphene oxide dispersion properties with the use of TOPSIS based Taguchi application. Periodica Polyechnica Chemical Engineering, 62(3): 323-335.

Şinoforoğlu, M. 2014. Grafen oksit/Pyronin Y kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 62 sayfa, Erzurum.

Talyzin, A.V., Mercie, G., Klechikov, A. G., Hedenstrom, M., Johnels, D., Wei, D., Cotton, D., Opitz, A. And Moons, E. 2017. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials. Carbon, 155: 430-440.

Topaç, E. 2014. İyileştirilmiş Hummers metodu ile indirgenmiş grafen oksit sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fenbilimleri Enstitüsü, 96 sayfa, Gebze.

Yazıcı, M., Tiyek, İ., Ersoy, M. S., Alma, M. H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ. and Yıldız, K. 2016. Modifiye Hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezi ve karakterizasyonu. Gazi University Journal of Science. GU J Sci Part C, 4(2): 41-48.

Yılmazer, M. 2014. Elektro döndürme yöntemi ile elde edilen karbon nanolif ve karbon nanötüplerin karakterizasyonu ve işlevseleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 75 sayfa, Istanbul.

Zheng, X., Feng, J., Zong, Y., Miao, H., Hu, X., Bai, J. and Li, X. 2015. Hydrophobic graphene nanosheets decorated by monodispersed superparamagnetic Fe_3O_4 nanocrystals as synergistic electromagnetic wave absorbers. Journal of Materials Chemistry C, 3 (17): 4452-4463.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Aboubakar IBRAHIM MOHAMED

Eğitim

Yüksek Lisans	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2019-Halen
Lisans	Djibouti Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2014-2018