

## Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu

İsmail Tiyek<sup>1\*</sup>, Utkay Dönmez<sup>2</sup>, Behzat Yıldırım<sup>2</sup>, Mehmet Hakkı Alma<sup>3</sup>, Mehmet Sabri Ersoy<sup>1</sup>, Şükrü Karataş<sup>4</sup>, Mustafa Yazıcı<sup>5</sup>

06.05.2016 Geliş/Received, 31.05.2016 Kabul/Accepted

### ÖZ

Üstün elektrik, mekanik, termal ve optik özellikleri ile grafen, araştırmaların odağında bir materyaldir. İndirgenmiş grafen oksit (RGO) ise grafen elde etmenin en etkili yollarından birisidir. Bu çalışmada modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen grafen oksitlerin (GO) indirgenmesi ile RGO elde edilmiştir. SEM görüntülerinden saydam RGO yapıları tespit edilmiştir. EDX/SEM analizinde, karbon (C) oranı yaklaşık %89 olarak bulunmuştur. FT-IR sonuçları ile GO yapısında var olan hidroksil, karbonil, epoksi ve alkoksi bağlarının RGO yapısından uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Raman spektroskopisinde yeni sp<sup>2</sup> yapıların oluştuğu ve düzenli yapı miktarının arttığını görülmüştür. XRD analizinde oksidasyon işlemi sırasında oluşan fonksiyonel grupların kimyasal işlem esnasında bozunmaları sonucu RGO'nun katmanları arası d-mesafesi 0,83 nm'den 0,36 nm'ye düştüğü görülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** grafen, grafen oksit, kimyasal yöntem, indirgenmiş grafen oksit

## Synthesis of reduced graphene oxide by chemical method and its characterization

### ABSTRACT

More recently, graphene, having outstanding electrical, mechanical, thermal and optical properties, have become an important research topic. Reduced graphene oxide (RGO) is one of the most effective way to obtain the graphene. In this study, RGO was obtained by reduction of graphene oxide (GO) synthesized by a modified Hummers method. The transparent structures of RGO have been identified through SEM images. The ratio of carbon (C) was found to be approximately 89% by SEM/EDX analysis. It was proven by FT-IR analysis that hydroxyl, carbonyl, epoxy and alkoxy bonds in GO structure were removed from RGO structure. On the other hand, RAMAN spectroscopic studies showed that the new sp<sup>2</sup> structures occurred, and the amount of regular structures increased. XRD analysis indicated that d-spacing between the layers of RGO decreased from 0,83 nm to 0,36 nm due to the degradation of functional groups during the chemical process, which were formed in the oxidation process.

**Keywords:** graphene, graphene oxide, chemical method, reduced graphene oxide

---

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1 KSÜ, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Tekstil Müh. Böl., Kahramanmaraş - ismailtiyek@gmail.com, sabriersoy@ksu.edu.tr

2 KSÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD., Kahramanmaraş- utkaydonmez@ksu.edu.tr, bhzatyildirim@gmail.com

3 KSÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Kahramanmaraş - alma@ksu.edu.tr

4 KSÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kahramanmaraş – skaratas@ksu.edu.tr

5 KSÜ, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, Kahramanmaraş – myazici@yahoo.com

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yüksek esnekliği, mekanik mukavemeti, termal iletkenliği, yüksek elektrik iletkenliği ve şeffaf oluşu gibi eşsiz özellikleri, grafeni ilgi çekici bir materyal kılmaktadır [1-3]. Grafen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının düzgün, tek tabakalı olarak  $sp^2$  hibritli bal peteği görünümünde bir araya gelmelerinden oluşan iki boyutlu petek kafes içine paketlenmiş ve farklı boyutlarda bulunan diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır [4, 5]. Grafen tabakasında iki karbon atomu arası uzaklık 1,42 Å (0,42 nm) olup, bu özellik onun tek tabakada şeffaf olmasını ve iletkenlik özelliğinin mükemmel seviyede olmasını sağlamaktadır [6].

Karbon atomunun doğada, fulleren, karbon nanotüp, grafit ve grafen olmak üzere dört farklı allotropu bulunmaktadır. Karbon allotroplarının özellikleri Tablo 1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir [7, 8].

Tablo 1. Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması [7, 8] (A comparison of the properties of the carbon allotrope)

Özellik	Grafen	Karbon Nanotüp	Grafit	Fulleren
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	2630	1315	10	5
Termal iletkenlik (W/mK)	5000	>3000 (çok duvarlı knt)	3000	0,4
Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	15000 SiO üzerinde serbest halde	100000	13000	0,56
Young modülü (TPa)	1	0,64	1,06	0,01
Optik geçirgenlik (%)	97,7	-	-	-

Grafen, oda sıcaklığında 15000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> iletkenliğe [9] ve 5000 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> termal iletkenliğe sahip olup [7, 8, 10, 11] yaklaşık 2630 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> gibi geniş yüzey alanına sahiptir [8, 12, 13]. Tek tabakalı grafen ise 1000 GPa Young modülüne, 130 GPa çekme mukavemetine, %97,7 optik geçirgenliğe ve iyi bir kimyasal dayanıma sahiptir [7, 8, 11, 13].

Grafenin uygulama alanlarına polimer destekleri, kompozit malzemeler, gaz sensörleri, biyolojik sensörler, alan etkili transistörler, hidrojen depolama aygıtları, şeffaf dokunmatik ekranlar, ışık panelleri ve lityum iyon bataryaları gibi örnekler verilebilir [4, 6, 7, 14-16]. Fonksiyonellik kazandırılmış grafen materyallerinin geliştirilmesi ile özellikle kompozit alanındaki kullanımı hızla artış göstermektedir.

Esneklik ve iletkenlik özellikleri grafenin, lif, iplik ve kumaş gibi esnek giyilebilir elektronik tekstil alanında uygulanabilir olduğunu göstermektedir [2, 17, 18]. İletken esnek yüzeylerin kullanım alanları incelendiğinde çok geniş bir yelpazede kullanılmakta olduğu görülmektedir. Bunlar daha çok bilgi aktarma, iletişim sağlama, ısıtma, belirli bir işlevi yerine getirme, etkiye tepki verme, insanların ve hassas elektronik cihazların elektromanyetik dalgalara ve elektrostatik boşalmalara karşı korunması vb. gibi geliştirilmiş ürünlerde kullanılmaktadır. Malzemenin mekanik ve optik özelliklerinin iyi olması direkt olarak ürünlere de yansımaktadır. Çok işlevli kumaşlar, medikal tekstiller ve giyilebilir elektronik tekstillerin elde edilmesinde grafen alternatif bir malzeme haline gelmiştir [19-21]. Grafen ve türevlerinin, polimer içerisinde kullanımı ile üretilen liflerin, ipliklerin veya kumaşların mukavemetleri arttırıldığı gibi iletkenlik özellikleri de arttırılabilmektedir [22]. İletken nano tekstiller bu özellikleri sayesinde nano-optoelektronik alanında da kullanım alanı bulmaktadır [23].

Grafen, kimyasal, termal, ultraviyole veya mikrodalga yöntemleri ile elde edilebilmektedir. Kimyasal yöntem, düşük maliyetli ve büyük miktarlarda grafen elde etmenin en etkili yollarından biridir. Kimyasal yöntemde, grafitte oksidasyon işlemi ile fonksiyonel gruplar kazandırılmakta ve böylece hidrofilik özellikli grafen oksit (GO) sentezlenmektedir. Elde edilen GO'nun indirgeyiciler ile reaksiyonu sonucunda hidrofobik özellikli indirgenmiş grafen oksit (RGO) elde edilmektedir [24-26]. İndirgeme işleminde hidrazin, dimetil hidrazin, hidrokinon, sodyum borhidür (NaBH<sub>4</sub>), askorbik asit, amino asit, sodyum hidroksit (NaOH), hidroik asit, vitamin C, sodyum bisülfid (NaHSO<sub>3</sub>) gibi indirgeyiciler kullanılmaktadır [24, 27, 28]. İstenen özellikte RGO elde edilebilmesi için kullanılan GO'nun özellikleri çok önemlidir [24-26].

Bu çalışmanın amacı, modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO'nun kimyasal yöntem kullanılarak indirgenmesiyle düşük maliyetli ve bol miktarda RGO elde edilmesidir. Elde edilen RGO numunelerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji-Dispersive X-Ray Spektroskopisi (EDX), Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi, Raman Spektroskopisi ve X Işını Kırınım (XRD) analiz sonuçları incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHOD)

### 2.1. Materyal (Materials)

RGO sentezi için gerekli malzemelerden grafit tozu (<20 µm), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, %30) ve sülfürik asit

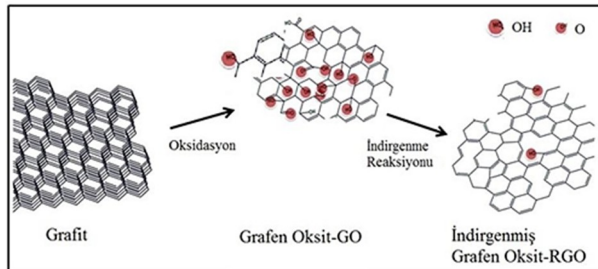
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %96,4) Sigma Aldrich firmasından, sodyum nitrat (NaNO<sub>3</sub>), potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) ve hidrazin hidrat (H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O, %80) ise Merck firmasından temin edilmiştir.

## 2.2. Grafen Oksit Sentezi (Synthesis of Graphene Oxide)

Grafitten, grafen oksitin elde edilmesi için kimyasal yöntemlerden modifiye Hummers metodu kullanılmıştır [14, 29, 30]. Grafit tabakaları oksitlendiğinde, oksit türevleri sayesinde tabakalar arası açılmakta ve açılan bu tabakalar sonikasyon işlemiyle birbirinden ayrılmaktadır. Bu sayede grafen oksit tabakaları elde edilmektedir. Bu çalışmada, 5 g grafit tozu, 2,5 g sodyum nitrat (NaNO<sub>3</sub>) ve 115 mL sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) buz banyosunda karıştırılmıştır. İkinci aşamada kuvvetli bir yükseltgeyici olan 15 g potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) çözeltiye yavaşça ilave edilerek 35 °C'de karıştırılmıştır. Üçüncü aşamada karışıma 500 mL deiyonize su eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Son olarak karışıma konsantrasyonu %30 olan 10 mL hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ilave edilerek karıştırmaya devam edilmiştir. Bu işlemlerin sonunda karışım deiyonize su ile pH:7 oluncaya kadar yıkanmış ve filtrelenmiştir. Filtreleme işleminden sonra malzeme 50 °C'de etüv de 24 saatte kurutulmuştur. Bu süre sonunda toz halinde 8,37 g GO üretilmiştir.

## 2.3. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi (Synthesis of Reduced Graphene Oxide)

İndirgeme işlemi için 3 g toz halindeki GO üzerine 900 mL deiyonize su eklenip 35 °C'de manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılmış, ardından ultrasonik banyoda 2 saat işlem görmüştür. Karışıma 90 mL hidrazin hidrat (H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O) eklenerek 24 saat, 95 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım geri soğutuculu sisteme bağlı olarak yağ banyosunda işlem görmüştür. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan karışım önce aseton ile yıkanmış daha sonra deiyonize su ile yıkanarak filtrelenmiştir. Filtrede kalan malzeme etüvde 40 °C'de 24 saat kurutulmuş ve toz halde RGO elde edilmiştir. Grafit kullanılarak RGO eldesinin mekanizması Şekil 1'de şematize edilmiştir.



Şekil 1. Grafitten RGO sentez mekanizması [31] (Mechanism of synthesis RGO from graphite)

## 2.4. İndirgenmiş Grafen Oksitin Karakterizasyonu (Characterization of Reduced Graphene Oxide)

Zeiss EVO LS10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile numunelerin görüntüleri incelenmiş ve EDX (Bruker 123 eV Quantax Microanalysis System) cihazı ile elemental analizi yapılmıştır. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi, Perkin Elmer Spectrum 400 cihazı ile 950-3700 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında çalışılmıştır. Raman spektroskopisi analizleri, GO için 20 mW ile RGO için 50 mW lazer gücünde ve 785 nm lazer kaynağı ile çalışan i-RAMAN Plus cihazında yapılmıştır. XRD analizleri ise dalga boyu λ=0,154 nm olan CuKα radyasyonu ile 40kV ve 30 mA altında Philips X'Pert PRO diffractometer cihazı ile yapılmıştır.

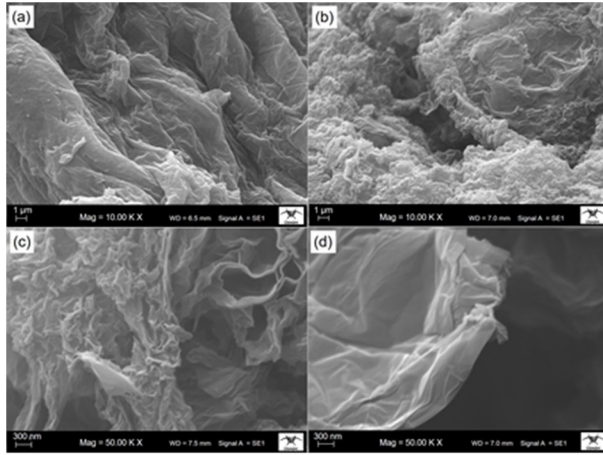
## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Yapısında çeşitli oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen elementleri ile epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları bulunduran [32, 33] grafen oksitte oksidasyonun derecesi, kullanılan yöntem, reaksiyon koşullarına ve grafitin özelliklerine göre değişmektedir [24, 34, 35]. Literatürde bilinen GO üretim yöntemlerine kıyasla Hummers yönteminde daha az kimyasal toksit ve zehirli gaz açığa çıkmakta olup, daha ucuz ve daha fazla miktarda grafen oksit sentezlenebilmektedir [11, 28, 30, 36]. Bu çalışmada, 5 g grafit tozu ile reaksiyona başlanmış ve 8,37 g GO tozu elde edilmiştir. Ağırlıktaki bu artış, grafit yapısında fonksiyonel grupların oluştuğunu göstermektedir. İndirgenme işleminde ise 3 g GO ile 1,67 g RGO elde edilmiştir.

### 3.1. SEM ve EDX Analizi (Analysis of SEM and EDX)

SEM cihazı ile GO ve RGO'ya ait görüntüler elde edilmiştir (Şekil 2). Ayrıca, SEM cihazına entegre olan EDX cihazı ile tespit edilen karbon, oksijen ve diğer elementler miktarı ile karbon/oksijen oranı Tablo 2'de verilmiştir.

SEM görüntülerinden, kimyasal indirgenme reaksiyonu sonucunda GO yapısının, parçalanarak ve ayrılarak daha küçük ve daha saydam olan RGO yapılarına dönüştüğü anlaşılmaktadır [25, 28, 37]. RGO'ya ait görüntülerde katmanlı, buruşuk yüzeyle ve birbirine benzer, rastgele dağılmış ince katmanlar görülmektedir [38]. Ayrıca RGO görüntülerinden GO'ya göre daha saydam olarak görülen bölgelerde, RGO'nun daha az miktarda katman sayısına sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2. SEM görüntüleri (a) GO, (b), (c) ve (d) RGO (Images of SEM (a) GO, (b), (c) ve (d) RGO)

GO ve RGO yapısında bulunan karbon (C) oranı sırasıyla 48,35 ve 89,68, oksijen (O) oranı ise sırasıyla 23,60 ve 6,72 olarak tespit edilmiştir. GO yapısında bulunan O içeren fonksiyonel gruplardan (COOH, CO, OH, O), indirgenme işlemi ile (-O), (-OH) bağları bozunmuş ve uzaklaştırılmıştır. RGO yapısında bulunan karbon miktarında artış, oksijen miktarında ise azalış görülmüş ve karbon/oksijen (C/O) oranı 13,73 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen EDX oranları literatür ile uyumlu bulunmuştur ancak GO sentezleme ve indirgenme yöntemlerine göre C/O oranı farklılık gösterebilmektedir [37, 39, 40].

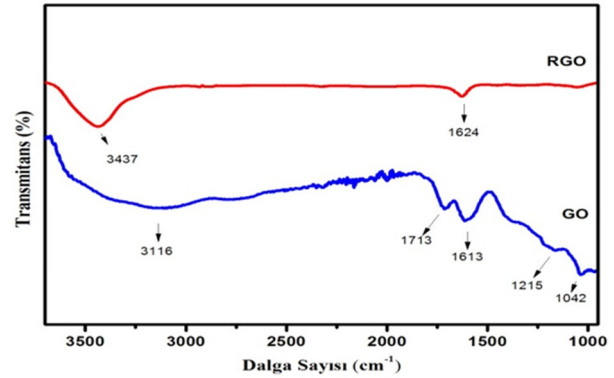
Tablo 2. GO ve RGO EDX analizi sonuçları (Results of analysis of EDX GO and RGO)

Elementler	GO		RGO	
	(% Ağırlık Ortalama)	Standart Sapma (σ)	(% Ağırlık Ortalama)	Standart Sapma (σ)
<b>Karbon (C)</b>	48,35	± 6,12	89,68	± 1,94
<b>Oksijen (O)</b>	23,60	± 6,40	6,72	± 1,06
<b>Diğerleri (H, S, N)</b>	28,05	±12,50	3,6	± 1,33
<b>C/O</b>	2,11	± 0,34	13,73	± 2,74

İndirgeme işlemine, 3 g GO ile başlanmış ve 1,67 g RGO elde edilmiştir. Burada oluşan ağırlık kaybı, yapıdan uzaklaşan fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Bu durum C/O oranının 2,11'den 13,73'e çıkmasından açıkça görülmektedir.

### 3.2. FT-IR Analizi (Analysis of FT-IR)

FT-IR spektroskopisi analizleri ile GO ve RGO molekülleri arasındaki bağ yapısı ve fonksiyonel gruplar incelenmiştir. GO ve kimyasal indirgenme ile elde edilen RGO'nun spektrumları Şekil 3'te verilmiştir.



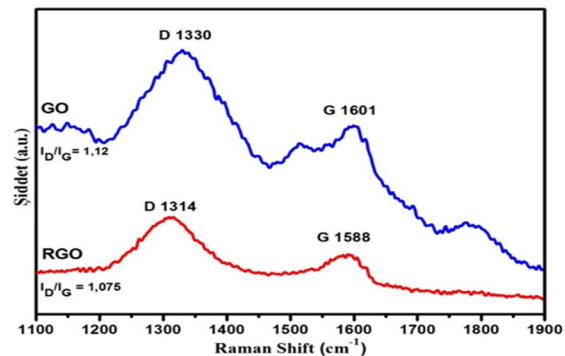
Şekil 3. GO ve RGO'nun FTIR spektrumları (FT-IR spectra of GO and RGO)

GO numunesine ait FT-IR spektrumunda literatür ile uyumlu olarak 3116 cm<sup>-1</sup>'de hidroksil bağı (-OH), 1713 cm<sup>-1</sup>'de karbonil bağı (C=O), 1613 cm<sup>-1</sup>'de aromatik bağı (C=C), 1215 cm<sup>-1</sup>'de epoksi bağı (C-O) ve 1042 cm<sup>-1</sup>'de alkoksi bağı (C-O) olduğu görülmektedir [14, 30, 41, 42].

RGO'nun FT-IR spektrumunda 3437 cm<sup>-1</sup>'de (-OH) ve 1624 cm<sup>-1</sup>'de (C=C) bağı görülmektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde GO'ya ait fonksiyonel gruplar ve bağ yapıları RGO'da görülmemektedir. Çünkü indirgenme reaksiyonları ile GO yapısındaki bağ yapılarının koptuğu, (-O) içeren fonksiyonel grupların uzaklaştığı anlaşılmaktadır [25, 43, 44]. Bununla birlikte RGO'da görülen (-OH) bağ yapılarının GO'ya kıyasla şiddetinin daha düşük olmasından (-OH) bağlarının tamamen uzaklaşmadığı da anlaşılmaktadır [11, 28].

### 3.3. RAMAN Analizi (Analysis of RAMAN)

Karbon yapı malzemelerin kristal yapı ve elektronik özelliklerinin incelenmesinde Raman spektroskopisi kullanılmaktadır. GO ve RGO'ya ait Raman spektrumları Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. GO ve RGO Raman spektrumları (Raman spectra of GO and RGO)

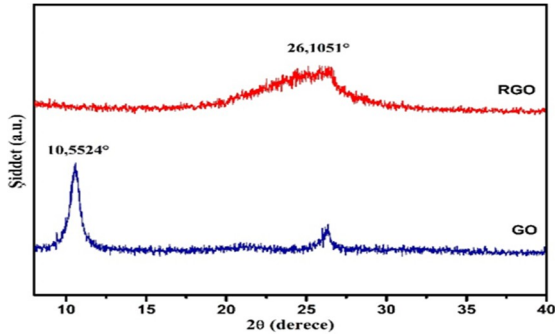
Kimyasal yöntem ile GO'nun indirgenmesiyle elde edilen RGO'da meydana gelen değişim Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Raman spektrumunda G

(sp<sup>2</sup>) bandı düzenli/aromatik yapıları ifade ederken D (sp<sup>3</sup>) bandı ise karbon yapının düzensizliklerini, amorf yapıları ve oksidasyon sonucunda bozulan yapıları göstermektedir [14, 41, 45].

Raman spektrumunda literatür ile uyumlu olarak sırasıyla GO'ya ait D piki 1330 cm<sup>-1</sup> ve G piki 1601 cm<sup>-1</sup>'de görülmekte ve RGO yapısına ait D piki 1314 cm<sup>-1</sup> ve G piki 1588 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir [25, 46]. D pikinin şiddeti (I<sub>D</sub>) düzensiz yapıları, G pikinin şiddeti (I<sub>G</sub>) ise düzenli yapıları ifade etmektedir. GO'ya ait D pikinin şiddeti RGO'ya ait D piki şiddetinden daha yüksek bulunmuştur. Benzer bir durum GO yapısının I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı 1,12, RGO yapısının I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı ise 1,075 olarak tespit edilmiştir [27, 41]. Bu durum indirgenme reaksiyonu sonucu uzaklaşan fonksiyonel grupların yerine yeni sp<sup>2</sup> yapılarının oluştuğunu ve düzenli yapı miktarının arttığını göstermektedir [25, 40, 47].

### 3.4. XRD Analizi (Analysis of XRD)

XRD analizi GO ve RGO tabakaları arasındaki değişikliği ve kristal özellikleri inceleme amacıyla kullanılmıştır. Şekil 5'te GO ve RGO'nun XRD grafiği, Tablo 3'te ise XRD analizi sonucunda elde edilen veriler ve hesaplamalar verilmiştir.



Şekil 5. RGO ve GO'nun XRD spektrumları (XRD spectra of GO and RGO)

Yapılan XRD spektroskopisi analizi neticesinde GO için 2θ=10,5524° piki ve düzlemler arası d mesafesi 0,83 nm olarak tespit edilmiştir [9, 26, 48]. Kimyasal indirgenme işleminden sonra RGO piki 2θ=26,1051° değerlerinde ve d mesafesi ise 0,36 nm olarak tespit edilmiştir [37, 40]. GO'nun indirgenme işlemleri ile yapısında bulunan fonksiyonel grupların (COOH, CO, OH, H<sub>2</sub>O) uzaklaşması ile d mesafesinde 0,83 nm'den 0,36 nm'ye düşüş görülmüştür [25, 28, 49].

GO ve RGO için XRD spektroskopisinden (002) düzlemine ait kristal büyüklüğü Denklem 1'de verilen Scherrer denklemi kullanılarak, katman sayısı ise kristal büyüklüğü ve düzlemler arası d-mesafesine bağlı olarak Denklem 2'ye göre hesaplanabilmektedir [50-52].

$$t_c = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

$$\text{Katman sayısı} = \frac{t_c}{d} \quad (2)$$

Burada;

$t_c$  : Kristal büyüklüğü (kalınlığı)

$K$  : Scherrer sabiti

$\lambda$  : Dalga boyu

$\beta$  : Pik yarı yükseklik genişliği

$\theta$  : Bragg açısı

$d$  : Düzlemler arası mesafedir.

Tablo 3. GO ve RGO'nun XRD spektrumuna ait değerler (The values of XRD spectra of GO and RGO)

XRD Verileri ve Hesaplamalar	GO	RGO
Pik Pozisyonu (2θ) (002) (°)	10,5524	26,1051
Pik Yüksekliği (cts)	252,21	70,36
Yarı Yükseklik Genişliği (°)	0,5510	0,9446
d-mesafesi (nm) (002)	0,838364	0,366434
Kristal Kalınlığı (nm)	14,31283	8,53402
Grafen Katman Sayısı	17,09	23,29

Literatürde tek katmanlı GO yapıları 1,1±0,2 nm boyutlarında olduğu ifade edilmiştir [53, 54]. Tek katmanlı grafenin ise 0,34 nm boyutlarında ve iki katman arası mesafenin 0,142 nm olduğu bilinmektedir [55-58]. Tablo 3 incelendiğinde, GO yapısındaki katman sayısı yaklaşık olarak 17 iken indirgenme reaksiyonları sırasında katmanlar arasında bulunan grupların uzaklaşması ve bu katmanların birbirine yakınlaşması ile RGO yapılarının yaklaşık 23 katmanlı bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir [53, 59]. Elde edilen GO yapılarının yaklaşık 14,31 nm kalınlığında, indirgenme sonucunda elde edilen RGO yapılarının ise yaklaşık 8,53 nm kalınlığında olduğu söylenebilmektedir.

## 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışmada indirgenmiş grafen oksit (RGO), grafen oksitten (GO) hidrazin hidrat kullanarak indirgeme yöntemiyle elde edilmiştir. RGO'ya ait SEM ölçümlerde görüntülerde buruşuk, kıvrımlı yüzeyli ve birbirine benzer, rastgele dağılmış ince katmanlar tespit edilmiştir. Aynı zamanda EDX elemental analiz sonuçlarına göre GO'nun RGO'ya dönüşümü ile fonksiyonel grupların bozularak uzaklaştırıldığından karbon yüzdesinin arttığı (%89,68) ve C/O oranının 2,11'den 13,73'e yükseldiği görülmektedir.



FT-IR analizinde, RGO yapısında  $3437\text{ cm}^{-1}$ 'de ( $-\text{OH}$ ) ve  $1624\text{ cm}^{-1}$ 'de ( $\text{C}=\text{C}$ ) gerilmeleri görülmekte ve GO'ya ait fonksiyonel gruplar ve bağ yapıları görülmemektedir. İndirgenme reaksiyonları ile GO yapısındaki bağ yapılarının bozulduğu, ( $-\text{OH}$ ) ve ( $-\text{O}$ ) gruplarının uzaklaştığı anlaşılmaktadır.

Raman spektrumunda GO'ya ait D ( $\text{sp}^3$ ) piki  $1330\text{ cm}^{-1}$  ve G ( $\text{sp}^2$ ) piki de  $1601\text{ cm}^{-1}$ 'de, RGO yapısına ait D piki  $1314\text{ cm}^{-1}$  ve G piki  $1588\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunmuştur. GO'ya ait D pikinin şiddeti RGO'ya ait D piki şiddetinden daha yüksek ve GO yapısının  $I_D/I_G$  oranı 1,12 ile RGO yapısının  $I_D/I_G$  oranı 1,075 arasında benzer bir durum tespit edilmiştir. Bu durum indirgenme reaksiyonu sonucu uzaklaşan fonksiyonel grupların yerine yeni ( $\text{sp}^2$ ) yapılarının oluştuğunu ve RGO'da düzenli yapı miktarının arttığını göstermektedir.

XRD analizinde GO'ya ait  $2\theta=10,5524^\circ$  piki ve d-mesafesi  $0,83\text{ nm}$  indirgeme işleminden sonra RGO'ya ait  $2\theta=26,1051^\circ$  ve d-mesafesi  $0,36\text{ nm}$  olarak tespit edilmiştir. XRD analizinde her iki materyalinde kristalin yapıları, (002) düzleminde olduğu tespit edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda yaklaşık olarak  $8,53\text{ nm}$  kalınlıkta 23 katmanlı RGO yapıları tespit edilmiştir. Bu durum indirgenme işlemi ile fonksiyonel grupların uzaklaştığını göstermektedir.

Kimyasal indirgenme yöntemi ile  $3\text{ g}$  GO tozundan  $1,67\text{ g}$  RGO elde edilmiştir. GO ağırlığının azalması ve C/O oranının artması indirgeme reaksiyonu ile GO yapısındaki fonksiyonel grupların uzaklaştığını göstermektedir. SEM, EDX, FTIR, Raman Spektroskopisi ve XRD sonuçları hidrazin hidrat kullanılarak kimyasal yöntem ile başarılı bir şekilde GO'dan RGO elde edildiğini göstermektedir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma 114M527 nolu proje kapsamında TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Kurumu) ve 2015/2-44D nolu proje kapsamında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmektedir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] J. E. An, G. W. Jeon ve Y. G. Jeong, "Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene", *Fibers And Polymers*, cilt 13, no. 4, pp. 507-514, 2012.
- [2] Y. J. Yun, W. G. Hong, W. J. Kim, Y. Yun ve B. H. Kim, "A novel method for applying reduced graphene oxide directly to electronic textiles from

yarns to fabrics", *Advanced Materials*, no. 25, pp. 5701-5705, 2013.

- [3] E. Skrzetuska, M. Puchalski ve I. Krucińska,, "Chemically driven printed textile sensors based on graphene and carbon nanotubes", *Sensors*, no. 14, pp. 16816-16828, 2014.
- [4] M. Arseven, "Polikristalin bakır folyo üzerinde grafen sentezi", Ankara: Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, 2011.
- [5] C. Baykasoğlu ve A. Muğan, "Tek katmanlı bir grafen tabakasının kırılma davranışının incelenmesi," 17-18 Haziran 2011, 1. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, 2011.
- [6] B. Kozal, "Karbon tabanlı petek örgülerin elektronik özellikleri", Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, 2012.
- [7] M. C. Hsiao, S. H. Liao, Y. F. Lin, C. A. Wang, N. W. Pu, H. M. Tsai ve C. C. M. Ma, "Preparation and characterization of polypropylene-grafted-termally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite", *Nanoscale*, no. 3, pp. 1516-1522, 2011.
- [8] H. J. Choi, S. M. Jung, J. M. Seo, D. W. Chang, L. Daic ve L. B. Baek, "Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors", *Nano Energy*, no. 1, pp. 534-551, 2012.
- [9] İ. Karteri, Ş. Karataş, A. Al-Ghamdi ve F. Yakuphanoglu, "The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators", *Synthetic Metals*, no. 199, pp. 241-245, 2015.
- [10] R. Nair, P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T. Stauber, N. Peres ve A. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene", *Science*, no. 320, p. 1308, 2008.
- [11] A. A. Topçu, "A green pathway for the production of chemically exfoliated graphene sheets with the assistance of microwave irradiation", Master of Science, Material Science and Engineering, Koç University, 2012.
- [12] M. C. Hsiao, S. H. Liao, M. Y. Yen, P. Liu, N. W. Pu, C. A. Wang ve C. C. M. Ma, "Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups", *Applied Materials & Interfaces*, cilt 2, no. 11, pp. 3092-3099, 2010.
- [13] E. L. Wolf, "Applications of graphene: An overview", London: Springer, 2014.
- [14] S. H. Ryu ve A. M. Shanmugaraj, "Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical

- properties of isotactic polypropylene nanocomposites”, *Chemical Engineering Journal*, no. 244, pp. 553-560, 2014.
- [15] S. Wang, H. Sun, H. M. Tade ve M. O. Tade, “Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials”, *Chemical Engineering Journal*, no. 226, pp. 336-347, 2013.
- [16] B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K. M. Liew ve Y. Hu, “Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties”, *Chemical Engineering Journal*, no. 237, pp. 411-420, 2014.
- [17] A. M. Shanmugaraj, J. H. Yoon, W. Yang ve S. H. Ryu, “Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths”, *Journal of Colloid and Interface Science*, no. 401, pp. 148-154, 2013.
- [18] K. Javed, C. M. A. Galiba, F. Yanga, C. M. Chen ve C. Wanga, “A new approach to fabricate graphene electro-conductive networks on natural fibers by ultraviolet curing method”, *Synthetic Metals*, no. 193, pp. 41-47, 2014.
- [19] Z. Dong, C. Jiang, H. Cheng, Y. Zhao, G. Shi, L. Jiang ve L. Qu, “Facile fabrication of light, flexible and multifunctional graphene fibers”, *Advanced Materials*, no. 24, pp. 1856-1861, 2012.
- [20] Z. Xu, Y. Zhang, P. Li ve C. Gao, “Strong, conductive, lightweight, neat graphene aerogel fibers with aligned pores”, *American Chemical Society*, cilt 6, no. 8, pp. 7103-7113, 2012.
- [21] F. Ma, N. Yuan ve J. Ding, “The conductive network made up by the reduced graphene nanosheet/polyaniline/polyvinyl chloride”, *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 128, no. 6, pp. 3870-3875, 2013.
- [22] M. K. Shin, B. Lee, S. H. Kim, J. A. Lee, G. M. Spinks, S. Gambhir, G. G. Wallace, M. E. Kozlov, R. H. Baughman ve S. J. Kim, “Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes”, *Nature Communications*, no. 3, p. 650, 2012.
- [23] X. Li, P. Sun, L. Fan, M. Zhu, K. Wang, M. Zhong, J. Wei, D. Wu, Y. Cheng ve H. Zhu, “Multifunctional graphene woven fabrics”, *Scientific Reports*, no. 2, p. 395, 2012.
- [24] S. Park ve R. S. Ruoff, “Chemical methods for the production of graphenes”, *Nature Nanotechnology*, cilt 4, no. 4, pp. 271-224, 2009.
- [25] V. Loryuenyong, K. Totepvimarn, P. Eimburanapavat, W. Boonchompoo ve A. Buasri, “Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods”, *Hindawi-Advances In Materials Science and Engineering*, no. 2013, p. Article ID 923403, 2013.
- [26] M. F. R. Hanifah, J. Jaafar, M. Aziz, A. F. Ismail, M. A. Rahman ve M. H. D. Othman, “Synthesis of graphene oxide nanosheets via modified hummers’ method and its physicochemical properties”, *Jurnal Teknologi*, cilt 74, no. 1, pp. 189-192, 2015.
- [27] W. Chen, L. Yan ve P. R. Bangal, “Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds”, *The Journal of Physical Chemistry C.*, cilt 114, no. 47, pp. 19885-19890, 2010.
- [28] A. A. Arbuzov, P. B. Tarasov ve V. E. Muradyan, “Synthesis of few-layer graphene sheets via chemical and thermal reduction of graphite oxide”, *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, Sumy State Unive, Sumy, Ukraine, 2012.
- [29] J. Chen, B. Yao, C. Li ve G. Shi, “An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide”, *Carbon*, cilt 64, no. 2013, pp. 225-229, 2013.
- [30] İ. Karteri, Ş. Karataş ve F. Yakuphanoglu, “Electrical characterization of graphene oxide and organic dielectric layers based on thin film transistor”, *Applied Surface Science*, no. 318, pp. 74-78, 2014.
- [31] Chemistry and Chemical Analysis, Dep. of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sci., “Laboratory of Materials”, University of Turku, FINLAND, [Çevrimiçi]. Available: [www.utu.fi/en/units/sci/units/chemistry/research/mcca/PublishingImages/GO%20rGO.jpg](http://www.utu.fi/en/units/sci/units/chemistry/research/mcca/PublishingImages/GO%20rGO.jpg). [Erişildi: 4 Mayıs 2016].
- [32] C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard ve K. Kern, “Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets”, *Nano Letters*, cilt 7, no. 11, pp. 3499-3503, 2007.
- [33] C. Botas, P. A. Lvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. A. Santamari, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M. A. Lo’Pez-Manchado ve R. Menendez, “Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods”, *Carbon*, no. 65, pp. 156-164, 2013.

- [34] H. Kim, A. A. Abdala ve C. W. Macosko, "Graphene/Polymer nanocomposites", *Macromolecules*, no. 43, pp. 6515-6530, 2010.
- [35] C. Menchaca-Campos, C. García-Pérez, I. Castañeda, M. A. García-Sánchez, R. Guardián ve J. Uruchurtu, "Nylon/Graphene oxide electrospun composite coating", *International Journal of Polymer Science*, cilt Article ID 621618, 2013.
- [36] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu ve J. M. Tour, "Improved synthesis of graphene oxide", *American Chemical Society ACS Nano*, cilt 4, no. 8, pp. 4806-4814, 2010.
- [37] S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali ve R. S. Ruoff, "Hydrazine-reduction of graphite and graphene oxide", *Carbon*, cilt 49, no. 9, pp. 3019-3023, 2011.
- [38] A. Shalaby, D. Nihtianova, P. Markov, A. D. Staneva, R. S. Iordanova ve Y. B. Dimitriev, "Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy", *Bulgarian Chemical Communications*, cilt 47, no. 1, pp. 291-295, 2015.
- [39] S. Pei ve H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, cilt 50, no. 9, pp. 3210-3228, 2012.
- [40] S. Abdolhosseinzadeh, H. Asgharzadeh ve H. S. Kim, "Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide", *Scientific Reports*, cilt 5, 2015.
- [41] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong ve K. P. Loh, "Hydrothermal dehydration for the "green" reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties", *Chemistry of Materials*, no. 21, pp. 2950-2956, 2009.
- [42] J. Song, X. Wang ve C. T. Chang, "Preparation and characterization of graphene oxide", *Hindawi-Journal of Nanomaterials*, no. 2014, p. Artical ID 276143, 2014.
- [43] H. Feng, R. Cheng, X. Zhao, X. Duan ve J. Li, "A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide", *Nature Communications*, no. 4, p. 1539, 2013.
- [44] D. Konios, M. M. Stylianakis, E. Stratakis ve E. Kymakis, "Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, no. 430, pp. 108-112, 2014.
- [45] L. Shahriary ve A. A. Athawale, "Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach", *International Journal Of Renewable Energy And Environmental Engineering*, cilt 02, no. 01, pp. 58-63, 2014.
- [46] Y. Gao , D. Ma , C. Wang, J. Guan ve X. Bao, "Reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitrobenzene at room temperature", *Chemical Communications*, cilt 47, no. 8, pp. 2432-2434, 2011.
- [47] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects", *Solid State Communications*, no. 143, pp. 47-57, 2007.
- [48] K. H. Liao, A. Mittal, S. Bose, C. Leighton, K. A. Mkhoyan ve C. W. Mocosko, "Aqueous only route toward graphene from graphite oxide", *American Chemical Society-ACS Nano*, cilt 5, no. 2, pp. 1253-1258, 2011.
- [49] M. Wojtoniszak, X. Chen, R. J. Kalenczuk, A. Wajde, J. Lapczuk, M. Kurzewski, M. Drozdziak, P. Chu ve E. Borowiak-Palen, "Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, no. 89, pp. 79-85, 2012.
- [50] X. Bajaj, T. V. Sreekumar ve K. Sen, "Structure development during dry-jet-wet spinning of acrylonitrile/vinyl acids and acrylonitrile/methyl acrylate copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 86, no. 3, pp. 773-787, 2002.
- [51] İ. Tiyek ve F. Bozdoğan, "Poliakrilonitril lif üretiminde koagülasyon banyo sıcaklığının lif içyapısına etkisinin geniş açı X-ışınları difraksiyonu ile incelenmesi", *Tekstil ve Konfeksiyon*, no. 2, pp. 114-120, 2008.
- [52] L. Erzurumluoğlu, "Poli(Hekzametilen Adipamid) (Poliamid 66) esaslı karbon lifi üretimi sırasında antioksidan kullanımının termal stabilizasyonu ve karbonizasyon aşamalarına etkilerinin araştırılması, yapısal ve mekanik özelliklerinin karakterize edilmesi", *Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi*, 2015.
- [53] H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'Homme, R. Car, D. A. Saville ve I. A. Aksay, "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide", *The Journal of Physical Chemistry B*, cilt 110, no. 17, pp. 8535-5839, 2006.
- [54] D. Pandey, R. Reifengerger ve R. Piner, "Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets", *Surface Science*, cilt 602, no. 9, p. 1607, 2008.
- [55] D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway ve V. Yu, "Experimental review of graphene", *ISRN Condensed Matter Physics*, no. 2012, 2012.
- [56] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov ve A. K. Geim, "The electronic properties



- of graphene”, *Reviews of Modern Physics*, cilt 81, no. 1, p. 109, 2009.
- [57] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim ve H. L. Stormer, “Ultra-high electron mobility in suspended graphene”, *Solid State Communications*, cilt 146, no. 9, pp. 351-355, 2008.
- [58] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, T. S. Nguyen ve R. S. Ruoff, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide”, *Carbon*, cilt 45, no. 7, pp. 1558-1565, 2007.
- [59] T. Zhou , F. Chen , K. Liu, H. Deng, Q. Zhang, J. Feng ve Q. Fu, “A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite”, *Nanotechnology*, no. 22, p. 045704, 2011.