



Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu

Mustafa YAZICI^{1,*}, İsmail TİYEK², M. Sabri ERSOY², M. Hakkı ALMA³, Utkay
DÖNMEZ⁴, Behzat YILDIRIM⁴, Tufan SALAN⁴, Şükrü KARATAŞ⁵, Serhan URUŞ⁶,
İbrahim KARTERİ⁷, Kübra YILDIZ³

¹ İlköğretim Bölümü, Eğitim Fakültesi, KSÜ, K.Maraş,

² Tekstil Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, KSÜ, K.Maraş,

³ Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Fakültesi, KSÜ, K.Maraş,

⁴ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği A.B.D., KSÜ, K.Maraş

⁵ Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, KSÜ, K.Maraş

⁶ Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, KSÜ, K.Maraş

⁷ Elbistan Teknoloji Fakültesi, KSÜ, K.Maraş

Başvuru: 04/05/2016 Kabul: 22/05/2016

ÖZ

Bu çalışmada modifiye Hummers yöntemi kullanılarak grafitten grafen oksit (GO) sentezlenmiştir. Literatürde bilinen diğer yöntemlere göre modifiye Hummers yöntemi; işlem basamakları açısından daha basit ve düşük maliyetlidir. Ayrıca Hummers yöntemine göre daha tehlikesiz ve daha çevre dostu bir yöntemdir. SEM görüntülerinde katmanlı ve çok ince GO yapıları gözlenmiştir. EDX/SEM Elementel analizde oksijen (O) oranının yaklaşık %23,60 olması oksidasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. GO yapısının termal kararlılığı TGA analizinden anlaşılmaktadır. XRD analizinde 2θ piki, 10,5524° de elde edilmiştir. Ayrıca, FT-IR spektroskopisi ve Raman spektroskopisinde ise GO'ya ait karakteristik pikler görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan modifiye Hummers yöntemi ile grafit tozundan başarılı bir şekilde GO sentezlendiği anlaşılmaktadır.

Anahtar Kelime: Grafen, Grafen Oksit Sentezi, Modifiye Hummers Yöntemi.

*Corresponding author, e-mail: yazici@ksu.edu.tr.

SYNTHESIS OF GRAPHENE OXIDE (GO) BY MODIFIED HUMMER'S METHODS AND ITS CHARACTERIZATION**ABSTRACT**

In this study, graphene oxide (GO) was synthesized from naturel graphite powder by using modified Hummer's method. In comparison to the Hummer's method, modified Hummer's method is safer and more eco-friendly. At the SEM images, foliated and ultrathin GO structures were observed. Oxygen content of about 23.60 % determined through by EDX showed the occurrence of the oxidation process. Moreover, the thermal stability of the GO structure could be identified from the TGA analysis. The 2θ peak value in XRD was found to be at 10.5524° . In addition, the characteristic peaks of the GO were observed on the FT-IR and Raman spectroscopies. These results depicted that the GO was successfully synthesized from graphite powder by using the modified Hummer's method.

Keywords: Graphene, Synthesis of Graphene Oxide, Modified Hummer's Method.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Grafen, hegzagonal yapı içerisinde düzenli karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaptığı ve mevcut tüm karbon allotroplarının temel yapıtaşı olan tek katmanlı ve bir atom kalınlığında nano boyutta parçacıktır. Potansiyel uygulama alanları ile de günümüzde araştırılan en önemli materyallerden birisidir [1, 2]. İki boyutlu, tek atom kalınlığında olması ve kuvvetli bağ yapısı ile eşsiz moleküler bir yapı olan grafen, çok iyi elektrik, elektrokimyasal, optik, termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Yapılan çalışmalar tek tabakalı grafenin yaklaşık olarak 1100 GPa Young modülüne ve 130 GPa çekme mukavemetine sahip olduğunu göstermektedir. Grafen, oda sıcaklığında $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ iletkenliğine ve yaklaşık $2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'lık bir geniş yüzey alanına sahiptir [2-5]. Grafen $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ termal iletkenliği ile karbon nanotüpler (CNTs) ile altın, gümüş ve bakır gibi metallerden daha iyi iletkenliğe sahiptir. Tek tabakalı grafenin optik geçirgenliği %97,7'dir [2, 5-7]. Termal ve elektrik iletkenliğinde, nanokompozitleri güçlendirmede, saydam iletken filmlerde, ultra ince karbon filmlerde, elektronik devrelerde, sensörlerde (kimyasal ve biyosensörler), ilaç ve gen salınım araçlarında, ağır metalleri ayrıştırma, nanoelektronikte, ekranlar için saydam ve esnek elektrotlarda, enerji depolama cihazları gibi karbon tabanlı malzemelerde grafen uygulama alanları bulunmaktadır [5, 6, 8, 9]. Bu sebeple grafene olan ihtiyaç artmakta ve düşük maliyetli, büyük miktarda grafen üretimi önem kazanmaktadır [10, 11]. Geim, Novoselov ve arkadaşları yapışkan selobanti grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak tek katmanlı grafen yapı elde etmişlerdir.[12]. Grafen eldesinde; Kaydırma yöntemi, Epitaxial büyütme yöntemi, Silisyum karbon yöntemi, Kimyasal ayrıştırma yöntemi [6, 12-14] en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir.

Farklı yapılar, fonksiyonel özelliklerde ve boyutlarda grafen materyallerinin geliştirilmesi özellikle polimer kompozit çalışmalarında farklı uygulamalar için ilgi alanı oluşturmaktadır. Grafen yüzeyinde bulunan polar gruplar, polimer matrisler ile uyumluluğu geliştirmektedir. Oksidasyon yöntemi ile elde edilen grafen türevleri grafen tabanlı materyal/kompozit üretiminde fonksiyonel gruplar sebebiyle bağ yaparak yüzey oluşumuna daha uygundur [7, 8, 10, 11, 15]. Bu sebepten polietilen (PE) [16], poliüretan (PU) [10], polimetilmetakrilat (PMMA) [10, 16-17], polivinilalkol

(PVA) [10, 16], polibütülsuksinat (PBS) [10], polipropilen (PP) [11, 16-17], poliakrilonitril (PAN) [16], termopoliüretan (TPU) [16-17], poliamid 6 (PA6) [17] gibi farklı polimerler ile nanokompozitleri güçlendirme maksatlı birçok çalışma yapılmıştır [10, 16].

Grafenin aksine yapısında çeşitli oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen bulunduran [6, 15] grafen oksit, 19. yy başlarından bu yana Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleri ile sentezlenmektedir. Bu yöntemler, kuvvetli asit ve oksidantlar ile grafitin oksidasyonu işlemine dayanmaktadır. Oksidasyonun derecesi kullanılan yöntem, reaksiyon koşullarına ve grafitin özelliklerine göre değişmektedir [6, 17-18]. Ancak, grafen oksit (GO) üretim yöntemlerinde toksik kimyasallar kullanılmakta ve proses esnasında zehirli gaz ortaya çıkmaktadır. Hummers metodunda ise grafit, potasyum permanganat gibi kuvvetli oksidasyon ajanları ve yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit ile reaksiyona sokulmaktadır [2, 19-20]. Hummers metodu ile oksidasyondan sonra epoksi ve hidroksil fonksiyonel grupları grafit yapısı içerisine yerleşmektedir. Su ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar, karıştırma işlemi ile tabakalar arasına girilerek kuvvetli etkileşim kurdurulur ve tabakaların birbirinden uzaklaştırılması sağlanır. Böylece hidrofobik olan grafit, hidrofilik ve dağılma gösteren GO'ya dönüşmüş olur [2, 8, 21-22].

GO'nun çözücülerde kolaylıkla disperse olması, dielektrik özelliği, şeffaflığı, elektronik özelliklerinin ayarlanabilir olması ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanım alanları gün geçtikçe genişlemektedir. Diğer yandan hidrofilik özellikli GO'da sp^2 bağlarının bozulması sebebiyle elektriksel iletkenlik açısından yalıtkan hale gelmektedir [6, 19].

Grafitte karbon atomları, üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Ayrıca karbon atomlarının meydana getirdikleri düzlem içerisinde bağlar kuvvetlidir ancak düzlemler arasında ise bağlar zayıftır. Geniş yüzey alanlarına sahip grafit tozlarının yükseltgenler ve oksidantlar ile ekzotermik reaksiyona girmesi, beklenmedik yüksek ısıların ortaya çıkması, zararlı gazların oluşması gibi tehlikeli işlemler içeren Hummers yöntemi; modifiye işlemler sayesinde güvenilir bir GO sentezi yöntemine dönüştürülebilmektedir [10, 23-25]. Grafitin boyutlarının küçültülmesi, kullanılan kimyasalların

miktarlarının değiştirilmesi, reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi ve farklı kimyasalların kullanılması gibi işlemler yapılan bazı modifiye işlemlerdir.

Bu çalışmada, GO üretmek için kullanılan kimyasal maddelerin çeşitleri, oranları ve reaksiyon süreleri değiştirilerek sentez için en ideal şartlar elde etmeye çalışılmış ve Hummers yöntemi modifiye edilmiştir. Literatürde kullanılan Grafit-H₂SO₄ oranı 1:23 ve 1:20 [26-29] iken bu çalışmada 1:25 oranında kullanılarak oksidasyon işleminin verimi artırılmıştır. Ayrıca sentezleme sırasında kullanılacak deiyonize su miktarı sıcaklık artışının kontrolünde önemli bir etki yapmaktadır. Reaksiyonlar için sıcaklığın kontrol altında olması çok önemlidir. Beklenmeyen ısı artışlarında istenmeyen patlamalar gerçekleşerek mor veya pembe renkli zehirli bir gaz bulutunun oluşmasına sebep olabilmektedir. Üretim miktarının fazla olması, maliyetinin düşük olması, sentez süresinin kısılması, patlamaların olmaması, zehirli gazların oluşmaması kullandığımız yöntemin avantajlı yönleridir.

Modifiye Hummers yöntemiyle üretilen GO'nun kimyasal indirgeme reaksiyonları ile seri ve fazla miktarda grafen üretilebilmektedir. Ayrıca bu yöntemin maliyeti de daha düşük olmaktadır. Burada grafenin istenen özellikleri (iletkenlik, mekanik vb.) sergilemesi için ilk aşama olan GO sentezi çok önemlidir [6, 25].

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Materyal (Material)

Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi için gerekli malzemelerden grafit tozu (<20 µm), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve sülfürik asit (H₂SO₄) Sigma Aldrich firmasından, sodyum nitrat (NaNO₃) ve potasyum permanganat (KMnO₄) ise Merck firmasından temin edilmiştir.

2.2. Grafen Oksit Sentezi (Synthesis of Graphene Oxide)

Sentez işleminin ilk aşamasında buz banyosu içerisinde 5 g toz grafit, 2,5 g sodyum nitrat (NaNO₃), 115 mL %96,4'lük sülfürik asit (H₂SO₄) ilave edilmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan banyo içerisindeki karışıma 15 g potasyum permanganat (KMnO₄) yavaşça eklenmiştir. Bu esnada ekleme işlemi süresince sıcaklığın 5 °C'nin altında olmasına dikkat edilmiştir. Karışım buz banyosundan çıkartılıp 2 saat karıştırılmıştır. Bu işlemler esnasında karışım sıcaklığının 35-40 °C aralığında olması sağlanmıştır [7, 26]. Sentez işleminin ikinci aşamasında karışıma yavaşça 500 mL deiyonize su eklenip 1 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışıma 8,4 mL hidrojen peroksit (%35,7), karışım sıcaklığı 40 °C'yi geçmeyecek şekilde, eklenip 2 saat karıştırılmıştır. Bu aşamada karışımın renginin siyahtan kahverengiye

dönüştüğü gözlenmiştir. Daha sonra karışım deiyonize su ile pH=7 oluncaya kadar yıkanmış ve filtelenmiştir. Filtreleme işleminden sonra kalan malzeme 50 °C'de etüvde 24 saat kurutulmuş ve toz halinde GO elde edilmiştir [30].

2.3. Grafen Oksit Karakterizasyonu (Characterization of Graphene Oxide)

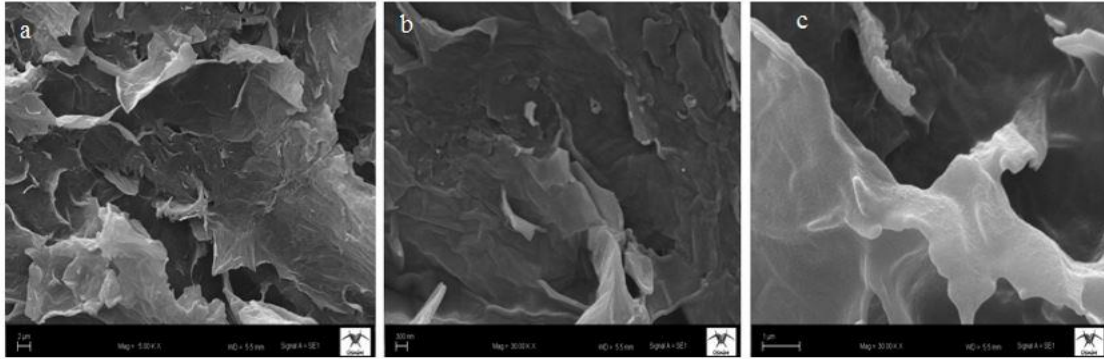
Elde edilen GO yapısı içerisindeki fonksiyonel grupların tespiti için Perkin Elmer Spectrum 400 (ATR) cihazı ile 900-3700 cm⁻¹ aralığında FT-IR analizi yapılmıştır. Grafit yapıdan GO yapıya geçişteki düzenli düzensiz yapıları incelemek için Raman spektroskopisi analizi, numuneler pelet haline getirildikten sonra 785 nm objektif lens ve >300 mW lazer gücünde i-Raman Plus cihazında gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss EVO LS10) ile numunelerin görüntüleri ve EDX (Bruker 123 eV Quantax Microanalysis System) cihazı ile elementel analizi yapılmıştır. Sentezlenen GO'nun literatürde var olan karakteristik ısı özellikleri ile kıyaslamak için Shimadzu TGA-50 marka cihazda, 10 °C/dk'lık sıcaklık artış hızında, 100 mL/dk azot çıkış hızında ve 0-800 °C sıcaklık aralığında Termogravimetrik (TG) analizi yapılmıştır. Sentez öncesi ve sonrası kristalin atomik ve moleküler yapıdaki değişiklikleri incelemek için 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 incelenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. SEM Analizi (SEM Analysis)

SEM cihazı ile 2 µm (5.00kx), 300 nm (30.00kx) ve 1 µm (30.00kx) yakınlaştırılarak katmanlı GO yapılarının görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 1). SEM fotoğraflarında görülen tabakalı haldeki GO yapılarının literatürle uyumlu olarak birkaç katman ile bazen de dağınık halde üst üste binmiş GO yapıları olduğu gözlenmektedir. [13, 24].Yaptığımız bu çalışmada 5 g grafit tozundan 8,37 g GO elde edilmiştir.

Üretilen GO'nun elementel analiz sonuçlarının verildiği Tablo 1'de oksijenin varlığı, GO yapısı içerisinde fonksiyonel grupların oluştuğunu göstermektedir. Bu durum karbon yapının yanı sıra oksidasyon işlemi ile başka yapıların oluştuğunu göstermektedir. EDX elementel analizi sonucu karbon ve oksijen oranı literatüre göre farklılık göstermekle birlikte C/O oranı 2,11 literatür ile uyumlu sonuç vermiştir [7, 20, 31, 32]. Bu değerler modifiye Hummers yöntemi ile başarılı bir şekilde GO elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca, SEM cihazına entegre olan EDX cihazı elementel analiz sonuçları ile tespit edilen karbon, oksijen ve diğer elementler miktarı ile karbon/oksijen oranı Tablo 1'de verilmiştir.



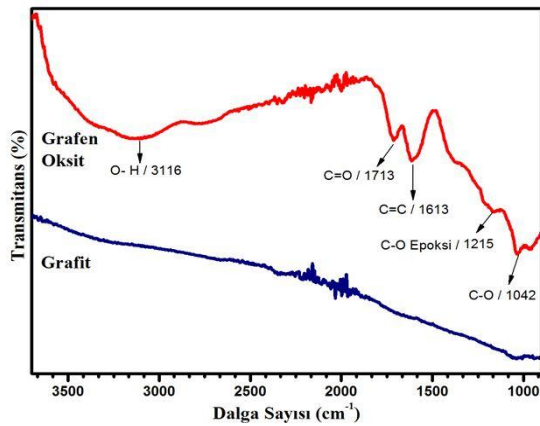
Şekil 1. GO SEM görüntüleri a) 2 µm-5.00kx b) 300 nm-30.00kx c) 1 µm-30.00kx
(SEM images of GO a) 2 µm-5.00kx b) 300 nm-30.00kx c) 1 µm-30.00kx)

Tablo 1. Elde edilen GO'nun elementel analiz sonuçları (Results of the elemental analysis of the GO)

Elementler	Ortalama (% Ağırlık)	Standart Sapma
Karbon (C)	48,35	± 6,12
Oksijen (O)	23,60	± 6,40
Diğer Elementler (H, N, S)	28,05	±12,50
C/O	2,11	± 0,34

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

Grafitten tozundan GO sentezlendiğinde görülmesi gereken FT-IR frekansları, alınan FT-IR spektrumlarında gözlemlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Grafit ve GO'nun FT-IR spektrumları (FT-IR Spectrum of Graphite and GO)

GO'nun FT-IR spektrumunda önemli olan karboksilik asit gruplarının, hidroksil gruplarının, epoksi ve alkoksil gruplarının gözlemlenmiş olmasıdır. Karboksil gruplarına ait olan C=O gerilmesi 1713 cm⁻¹ de ve yine karboksil gruplarına ve hidroksil gruplarına ait olan O-H gerilmeleri de 3116 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. Ayrıca, okside olmuş grafit yapısında olması gereken epoksi gruplarına ait olan C-O gerilmesi 1215 cm⁻¹ de geniş bir pik verirken, alkoksil gruplarına ait olan C-O gerilmesi ise 1042 cm⁻¹ de geniş bir pik vermektedir. Tüm bu

gerilmeler grafit oksidin oluştuğunu ortaya koymaktadır [3, 7, 33, 34].

Şekil 2 incelendiğinde grafitin spektrumundan farklı olarak 3675-3000 cm⁻¹ dalga sayısı arasındaki bant O-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuç GO yapısının hidrofilik olduğunu göstermektedir [24]. FT-IR ile tespit edilen GO'nun yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ve dalga sayıları Tablo 2'de verilmiştir [3,7, 33, 34].

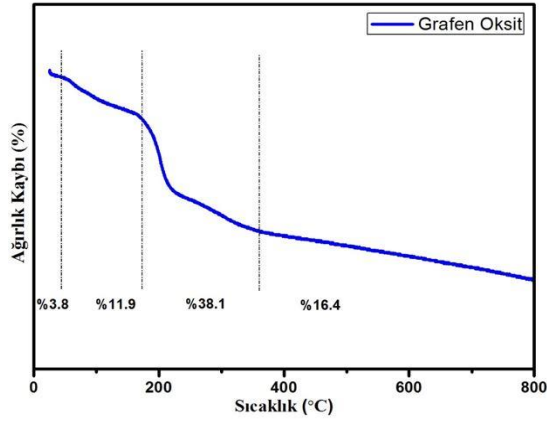
Tablo 2. FT-IR spektrumunda tespit edilen GO'nun bağ yapıları ve dalga sayıları (Wave numbers and bonds they determined the spectrum FT-IR for GO)

Fonksiyonel Grup	Bağ Yapısı	Dalga Sayıları cm ⁻¹
Hidroksil	O-H	3116
Karbonil (Karboksil)	C=O	1713
Aromatik	C=C	1613
Epoksi	C-O	1215
Alkoksil	C-O	1042

3.3. TGA Analizi (TGA Analysis)

GO'nun termal özellikleri incelendiğinde, dört aşamalı degradasyonun olduğu gözlemlenmektedir (Şekil 3). 25-80 °C aralığında GO'ya adsorbe olmuş suyun %3,8 kütle kaybı ile yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. 80-170 °C aralığında ise %11,9 'lik bir kütle kaybı ile

hidroksil gruplarının kooptuğu gözlemlenmektedir [13, 30].

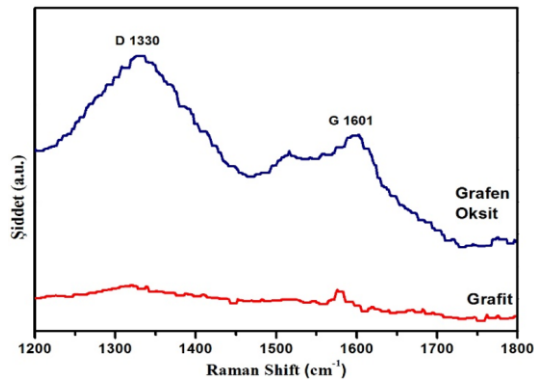


Şekil 3. GO'nun TGA eğrisi (TGA curve of GO)

GO yapısındaki diğer fonksiyonel grupların degradasyonu ise 170-360 °C aralığında %38,11'lik bir kütle kaybı ile gerçekleşmektedir [19, 13]. 360 °C sonrasındaki kütle kaybı ise GO içerisindeki düzenli olmayan karbon yapılarının pirolizinden kaynaklanmaktadır. Bu aralıktaki kütle kaybı ise %16,4'dür [13, 19, 25]. Bu değerler elde edilen numunelerin normal şartlarda kararlı yapıya sahip GO olduklarını göstermekte ve literatür ile uyumaktadır [13, 30, 35].

3.4. RAMAN Spektroskopisi (RAMAN Spectra)

GO'nun yapısal özellikleri Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Şekil 4'de grafitin sentezlenmesi ile elde edilen GO'nun yapısındaki değişimi gösteren Raman spektroskopisindeki G (sp^2) bandı düzenli/aromatik yapıları ifade ederken D (sp^3) bandı ise aromatik yapıdaki düzensizliklerini, amorf yapıları ve oksidasyon sonucunda oluşan alifatik yapıları göstermektedir [24, 33, 34].



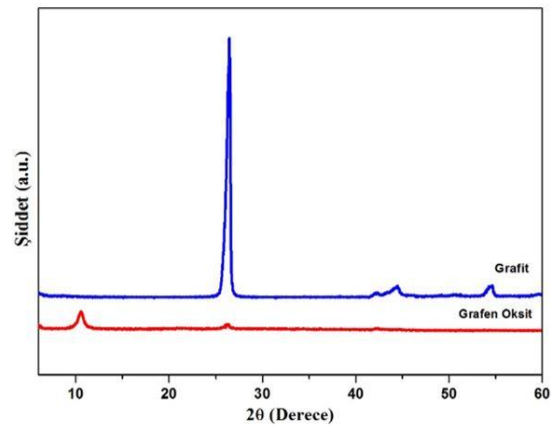
Şekil 4. Grafit ve GO'ya ait RAMAN spektralleri (RAMAN spectra for Graphite and GO)

Raman spektrumunda beklendiği gibi D piki 1330 cm^{-1} ve G piki de 1601 cm^{-1} de görülmektedir. D pikinin şiddeti (I_D) düzensiz yapıların derecesini, G pikinin şiddeti (I_G) düzenli yapıların şiddet değerini

vermektedir. Literatürde belirtildiği gibi karbon esaslı materyallerin I_D/I_G oranı 0,95-1,22 aralığında olması beklenmektedir [36, 37]. Çalışmamız da ise GO yapısının I_D/I_G oranı 1,12 bulunmuştur. Dolayısıyla, Raman spektroskopisi, sentezlenen GO yapısını doğrulamaktadır.

3.5. XRD Analizi (XRD Analysis)

XRD analizi, malzemenin tabakaları arası değişikliği ve kristal özelliklerini incelemek amacıyla kullanılmaktadır. Şekil 5'de grafit ve GO'nun XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 5. Grafit ve GO'ya ait XRD grafiği (XRD Graphes for Graphite and GO)

XRD spektroskopisinden karakteristik pikler; Grafit için $2\theta=26,4636^\circ$ ve GO için $2\theta=10,5524^\circ$ değerlerinde görülmektedir. Grafit yapısında var olan $26,4636^\circ$ pikinin oksidasyon sonrasında GO'da görülmemesi, bunun yerine $10,5524^\circ$ pikinin oluşması literatürdeki sonuçlarla uyumakta ve GO yapının düzgün olarak elde edildiğini göstermektedir [4, 13, 23]. Düzlemler arası d-mesafeleri grafit için $0,33\text{ nm}$ ve GO için ise $0,83\text{ nm}$ olarak tespit edilmiştir. Bu değerler grafit yapısının yüksek oranda yönlendirilmiş karbonik bir malzeme olduğunu göstermektedir [4, 13, 23, 25].

Grafit ve GO için XRD spektroskopisinden (002) düzlemine ait kristal büyüklüğü Eşitlik 1'de verilen Scherrer denklemi kullanılarak, katman sayısı ise kristal büyüklüğü ve düzlemler arası d-mesafesine bağlı olarak Eşitlik 2'ye göre hesaplanabilmektedir [38-40].

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

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

XRD spektroskopisi değerleri ve hesaplanan analiz sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. XRD grafiğinden, oksidasyon işlemi sırasında oluşan ve grafit tabakaları ile bağ yapan fonksiyonel grupları ve su molekülleri, grafit katmanları arasına nüfuz ederek d-mesafesinde artışa ($0,334\text{ nm}$ 'den $0,838\text{ nm}$ 'e) sebep olduğu

anlaşılmaktadır. Literatürde tek katmanlı GO yapıları 41].
1,1±0,2 nm boyutlarında olduğu ifade edilmiştir [32,

Tablo 3. Grafit ve GO'nun XRD piklerine ait analizler (Analysis of XRD peaks of graphite and GO)

Materyal	Pik Pozisyonu (2θ) ₍₀₀₂₎	Pik Yüksekliği (cts)	Yarı Yükseklik Genişliği (°)	(002) d-mesafesi (nm)	Kristal Kalınlığı (nm)	Grafen Katman Sayısı
Grafit	26.4636	3791.97	0.3542	0,334	2,27756	67,70
Grafen Oksit	10.5524	252.21	0.5510	0,838	1,431283	17,09

Tablo 3 incelendiğinde, grafit yapısındaki katman sayısı yaklaşık olarak 67 katman iken GO üretimi sırasında bu katmanların ayrılarak 17 katmanlı bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir [13, 25, 29]. Elde edilen GO yapılarının 15,3 - 22,1 nm kalınlık aralığında olduğu söylenebilir.

4. SONUÇLAR (Conclusions)

SEM analizinde katmanlı GO yapılarının görüntüleri elde edilmiş ve katmanlı yapılar tespit edilmiştir. EDX Elementel analiz sonucunda yapısında %48,35 karbon, %23,60 oksijen elementlerinin bulunması, GO yapısı içerisinde fonksiyonel grupların oluştuğunun göstergesidir. Ayrıca C/O oranının yaklaşık 2,11 olması literatür ile uyumludur. TGA analizinde 80-170 °C ve 170-360 °C sıcaklık aralığında yaklaşık %53,81 kütle kaybının oluşu hidroksil ve oksijen içeren grupların bozunarak yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Raman spektroskopisinde GO'ya ait karakteristik pikler görülmüş ve I_D/I_G oranı 1,12 olarak elde edilmiş, FT-IR spektroskopisinde GO'nun karakteristik pikleri görülmüş yani beklenen bağ yapıları tespit edilmiştir. XRD analizinde GO'da görülmesi beklenen 2θ = 10,5524° piki elde edilmiştir. Bu sonuçlar grafit tozundan modifiye Hummers yöntemiyle başarılı bir şekilde GO sentezlendiğini göstermektedir.

Modifiye Hummers yöntemiyle daha kolay ve fazla miktarda sentezlenen GO'nun yapısında oksijen bulunduran fonksiyonel grupları içermesi, GO'nun potansiyel uygulamaları için daha fazla imkân sağlayacaktır. Bu çalışma, daha sonra yapılacak olan GO ve grafen ile ilgili çalışmalarına referans olacaktır.

5. SEMBOLLER VE KISALTMALAR (Symbols and Abbreviations)

t_c :Kristal büyüklüğü (kalınlığı),

K: Scherer sabiti,

λ: Dalga boyu,

β: Pik yarı yükseklik genişliği,

θ: Bragg açısı,

d: Düzlemler arası mesafedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma **114M527** nolu proje kapsamında TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Kurumu) ve **2015/1-49YLS** nolu proje kapsamında KSÜ-BAP (Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Birimi) tarafından desteklenmektedir. Desteklerinden ötürü TÜBİTAK'a ve KSÜ'ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (References)

- [1] Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A.K., "A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites", **Progress in Polymer Science**, 36(5):638–670, 2011.
- [2] Topçu A.A., "A green pathway for the production of chemically exfoliated graphene sheets with the assistance of microwave irradiation", Master of Science, Koç University, **Material Science and Engineering**, İstanbul, 15, 2012.
- [3] Karteri İ., Karataş Ş., Yakuphanoglu F., "Electrical characterization of graphene oxide and organic dielectriclayers based on thin film transistor", **Applied Surface Science**, 318: 74-78, 2014.
- [4] Karteri İ., Karataş Ş., Al-Ghamdi A., Yakuphanoglu F., "The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators", **Synthetic Metals**, 199: 241–245, 2015.
- [5] Ersoy M.S., Dönmez U., Yıldız K., Salan T., Yazici M., Tiyek İ., Alma M.H., "Graphene applied textile materials for wearable e-textiles", **5th International Istanbul Textile Congress 2015: Innovative Technologies "Inspire To Innovate"**, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey, 82-86, 11th -12th September 2015.
- [6] Park S. And Ruoff R., "Chemical methods for the production of graphene", **Nature Nanotechnology**, 4: 217-224, 2009.
- [7] Song J., Wang X. and Chang C.T., "Preparation and characterization of graphene oxide", **Journal of Nanomaterials**, Artical ID 276143, Vol.2014, 6 pages, 2014.

- [8] Wang Q., Du Y., Feng Q., Huang F., Lu K., Lui J., Wei Q., “Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibres by electrospinning”, **Journal of Applied Polymer Science**, 128(2):1152-1156, 2013.
- [9] Ji X., Cui L., Xu Y., Liu J., “Non-covalent interactions for synthesis of new graphene based composites”, **Composites Science And Technology**, 106:25-31, 2015.
- [10] Song N., Yang J. Ding P., Tang S., Liu Y., And Shi L., “Effect of covalent-functionalized graphene oxide with polymer and reactive compatibilization on thermal properties of maleic anhydride grafted polypropylene”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 53(51): 19951–19960, 2014.
- [11] Yuan B., Bao C., Song L., Hong N., Liew K.M., Hu Y., “Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties”, **Chemical Engineering Journal**, 237: 411–420, 2014.
- [12] Akbudak S., “Grafenin keşfi”, **Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi**, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Nanobülten-16: 5-10, 2012.
- [13] Loryuenyong V., Totepvimarn K., Eimburanaprat P., Boonchompoo W., and Buasri A., “Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods”, **Hindawi-Advances In Materials Science and Engineering**, Article ID 923403, Volume 2013:5 pages, 2013.
- [14] Dittrich B., Wartig K.A., Hofmann D., Mülhaupt R., Schartel B., “Flame retardancy through carbon nanomaterials: carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene”, **Polymer Degradation and Stability**, 98(8):1495-1505, 2013.
- [15] Botas C., Lvarez P.A., Blanco P., Granda M., Blanco C., Santamarı R.A., Romasanta L.J., Verdejo R., Lo’Pez-Manchado M.A., Menendez R., “Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the hummers and brodie methods”, **Carbon**, 65: 156 –164, 2013.
- [16] Huang Y., Qin Y., Zhou Y., Niu H., Yu Z.Z, And Dong J.Y., “Polypropylene/Graphene oxide nanocomposites prepared by in situ ziegler-natta polymerization”, **Chemistry of Materials**, 22(13): 4096-4102, 2010.
- [17] Kim H., Abdala A.A., and Macosko C.W., “Graphene/Polymer nanocomposites”, **Macromolecules**, 43(16): 6515–6530, 2010.
- [18] Menchaca-Campos C., García-Pérez C., Castañeda I., García-Sánchez M.A., Guardián R., and Uruchurtu J., “Nylon/Graphene oxide electrospun composite coating”, **Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Polymer Science**, Article ID 621618, Volume 2013: 9 pages, 2013.
- [19] Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitkii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W. and Tour J.M., “Improved synthesis of graphene oxide”, **American Chemical Society ACS Nano**, 4(8): 4806-4814, 2010.
- [20] Arbuзов, A.A., Tarasov, B.P., and Muradyan, V.E., “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 University Publishing. Sumy, Ukraine No.1, No.1, pp.01 NDLCN07-01NDLCN07, 2012.
- [21] Ke H., Pang Z., Xu Y., Chen X., Fu J., Cai Y., Huang F., Wei Q., “Graphene oxide improved thermal and mechanical properties of electrospun methy stearate/polyacrylonitrile from-stable phase cahnge composite nanofibers”, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 117(1), 109-122, 2014.
- [22] Hu X., Yu Y., Wang Y., Zhou J., Song L., “Separating nano graphene oxide from the residual strong-acid filtrate of the modified hummers method with alkaline solution”, **Applied Surface Science**, 329: 83-86, 2015.
- [23] Liao K.H., Mittal A., Bose S., Leighton C., Mkhoyan K.A. and Macosko C.W., “Aqueous only route toward graphene from graphite oxide”, **American Chemical Society-ACS Nano**, 5(2): 1253-1258, 2011.
- [24] Shahriary L., Athawale A.A., “Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach”, **Intenational Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering**, 02(01): 58-63, 2014.
- [25] Hanifah M.F.R, Jaafar J., Aziz M., Ismail A.F., Rahman M.A., Othman M.H.D., “Synthesis of graphene oxide nanosheets via modified hummers’ method and its physicochemical properties”, **Jurnal Teknologi**, 74(1): 189-192, 2015.
- [26] Sun, L., & Fugetsu, B., “Massive production of graphene oxide from expanded graphite”, **Materials Letters**, 109:207–210, 2013.

- [27] Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R., “A new structure model of graphite oxide”, **Carbon**, 26 (3):357-361, 1988.
- [28] He H., Klinowski J., Foster M., Left A., “A new structure model for graphite oxide”, **Chemical Physics Letters**, 287(1-2):53-56, 1998.
- [29] Zhou T., Chen F., Liu K., Deng H., Zhang Q., Feng J. and Fu Q., “A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite”, **Nanotechnology**, 22(4): 045704, 2011.
- [30] Chen J., Yao B., Li C., Shi G., “An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide”, **Carbon**, 64, 225–229, 2013.
- [31] Hummers, W.S., Offeman, R.E., “Preparation of graphitic oxide”, **Journal of the American Chemical Society**, 80 (6): 1339, 1958.
- [32] Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., Prud'Homme, R. K., Car, R., Saville, D. A., Aksay, I. A., “Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide”, **The Journal of Physical Chemistry B**, 110 (17): 8535–8539, 2006.
- [33] Zhou Y., Bao Q., Tang L.A.L., Zhong Y., Loh K.P., “Hydrothermal dehydration for the “green” reduced of exfoliated grephene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties”, **Chemistry of Materials**, 21(13): 2950-2956, 2009.
- [34] Ryu S.H., Shanmugaraj A.M., “Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isostatic polypropylene nanocomposites”, **Chemical Engineering Journal**, 244, 552-560, 2014.
- [35] You F., Wang D., Li X., Liu M., Dang Z.M., Hu G.H., “Synthesis of polypropylene-grafted graphene and its compatibilization effect on polypropylene blends”, **Journal of Applied Polymer Science**, 131(13):40455, 2014.
- [36] Ferrari A.C., “Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects”, **Solid State Communications**, 143(1): 47-57, 2007.
- [37] Chen W., Yan L., and Bangal P.R., “Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds”, **The Journal of Physical Chemistry C**, 114(47): 19885-19890, 2010.
- [38] Bajaj, P., Sreekumar, T.V. and Sen, K., “Structure development during dry-jet-wet spinning of acrylonitrile/vinyl acids and acrylonitrile/methyl acrylate copolymers”, **Journal of Applied Polymer Science**, 86(3) : 773-778, 2002.
- [39] Tiyek, İ., Bozdoğan, F., “Poliakrilonitril lif üretiminde koagülasyon banyo sıcaklığının lif içyapısına etkisinin geniş açı x-ışınları difraksiyonu ile incelenmesi”, **Tekstil ve Konfeksiyon**, 2: 114-120, 2008.
- [40] Erzurumluoğlu, L., **Poli(Hekzametilen Adipamid) (Poliamid 66) esaslı karbon lifi üretimi sırasında antioksidan kullanımının termal stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarına etkilerinin araştırılması, yapısal ve mekanik özelliklerinin karakterize edilmesi**, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2015.
- [41] Pandey, D., Reifengerger, R., Piner, R., “Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets”, **Surface Science**, 602 (9): 1607, 2008.