



Characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide synthesis by loop method

Zeynep Karcıoğlu Karakaş¹ , Haluk Korucu^{2*}

¹Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Atatürk University, 25000, Erzurum, Türkiye

²Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Çankırı Karatekin University, 18100, Çankırı, Türkiye

Highlights:

- Graphene Oxide synthesized by Hummers method
- Reduced graphene oxide was synthesized using sodium boron hydride in chemical reduction method.
- The effects of the loop approach on graphene oxide and reduced graphene oxide synthesis were investigated

Keywords:

- Graphene Oxide
- Reduced Graphene Oxide
- Hummers Method
- Loop Method
- Chemical Reduction

Article Info:

Research Article

Received: 15.11.2023

Accepted: 24.11.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1391047

Acknowledgement:

This research was carried out with the support of the Scientific Research Project (MF081123B33) funded by Çankırı Karatekin University. The author would like to thank Çankırı Karatekin University Scientific Research Project Management Unit (ÇAKÜ-BAP)

Correspondence:

Author: Haluk Korucu
e-mail: halukkorucu@karatekin.edu.tr
phone: +90 376 218 9500-8319

Graphical/Tabular Abstract

Using a cyclic approach, the Hummers technique was used to generate graphene oxide and sodium boron hydride was used in the chemical reduction procedure to create reduced graphene oxide. As seen in Figure A, our study uses four cycles to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. The first cycle will be completed when reduced graphene oxide is generated, reduced graphene oxide is produced by chemical reduction, and graphene oxide is synthesized from graphite using the Hummers method. The second cycle will be initiated using the hummers approach using the synthesized reduced graphene oxide (rGO-B1) instead of graphite in the previous cycle. The process continued until reduced graphene oxide (rGO-B4) was created after the fourth cycle. Based on the quality criteria employed in the cyclical method, improvement rates were found to be -20.69% with rGO-B2 for D/G, -10.15% with GO-B3 for C/O, 63.72% with rGO-B4 for PB, 3.93% with GO-B2 for ZP and 599.06% with GO-B3 for YA.

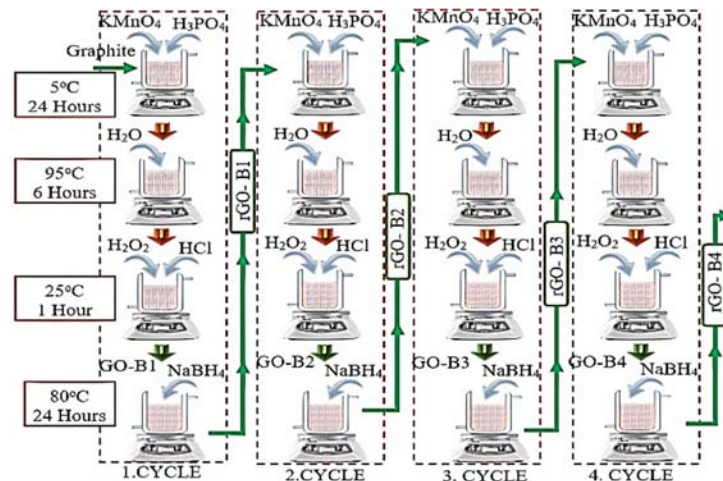


Figure A. Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Synthesis diagram with loop approach

Purpose: This study discusses the cyclic approach, which combines Hummer's method with the chemical reduction method. The objective of the cyclic approach is to assess the oxidation and reduction cycle performance utilizing Hummer and the chemical reduction method.

Theory and Methods: In the first stage, graphene oxide was synthesized from graphite using the modified Hummers method. The synthesized graphene oxide was reduced by the sodium boron hydride cycle. Graphene oxide synthesized by the Hummers method and reduced Graphene oxide synthesized chemical reduction method by sodium boron hydride formed the first cycle for this study. This process was repeated four times to create a cycle, considering the differences between the cycles. The quality criteria determined for graphene oxide and reduced graphene oxide with the cycle approach are the ratio of D peak intensity to G peak intensity (D/G), surface area measurement (YA-m²/g), average particle size (PB-nm) and zeta potential (ZP-mv) and the atomic ratio of carbon to oxygen (C/O) were selected.

Results: The study's improvement rates were calculated using the graphene oxide and reduced graphene oxide samples' quality criterion values from the first cycle. Strong oxidation and chemical reduction affect some criteria positively and negatively. The rise of surface area in the graphene oxide samples in the third and fourth cycles was the most notable outcome. On the other hand, the cycle technique of reduced graphene oxide has shown successful particle size values.

Conclusion: The oxidation and defect rates in the structure remained unchanged despite the cycle method to graphene oxide synthesis; however, significant gains in surface area values were noted, with third and fourth cycle values reaching respectively obtained recovery rates of 599% and 510%.



Döngü metodu ile grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezinin karakterizasyonu

Zeynep Karcıoğlu Karakaş¹ Haluk Korucu^{2*}

¹Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 25000, Erzurum, Türkiye

²Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 18100, Çankırı, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Grafen Oksit Hummers yöntemiyle sentezlendi
- İndirgenmiş grafen oksit kimyasal indirgenme yönteminde sodyum bor hidrür kullanarak sentezlendi
- Döngüsel yaklaşımın, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezi üzerindeki etkileri incelendi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 15.11.2023

Kabul: 24.11.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1391047

Anahtar Kelimeler:

Grafen oksit,
indirgenmiş grafen oksit,
hummers metodu,
döngü methodu,
kimyasal indirgenme

ÖZ

Hummers metodu ile grafen oksit sentezi ve kimyasal indirgenme metoduyla indirgenmiş grafen oksit sentezi üzerine yapılan çalışmalar, araştırmacıların grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit çalışmalarında kullanımının artması sebebiyle giderek artmaktadır. Bu çalışmada grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezine farklı bir yaklaşım ele alınmıştır. Çalışmada Hummers ve kimyasal indirgenme metodunda döngüsel bir yaklaşım ele alınmıştır. Döngüsel yaklaşımda kimyasal indirgenme aşamasında sodyum bor hidrür kullanımı incelenmiştir. İlk aşamada modifiye Hummers metodu kullanılarak grafitten grafen oksit sentezlenmiştir. Sentezlenen grafen oksit, sodyum bor hidrür ile indirgenmiş bu grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit için birinci döngüyü oluşturmuştur. Bu işlem döngü oluşturmak için 4 kez tekrarlanarak döngüler arasındaki farklılıklar gözlemlenmiştir. Döngüsel yaklaşım ile grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit için belirlenen kalite kriterleri sırası ile D piki yoğunluğunun G piki yoğunluğuna oranı (D/G), yüzey alanı ölçümü (YA-m²/g), ortalama parçacık boyutu (PB-nm) ve zeta potansiyeli (ZP-mv) ve karbonun oksijene atomik oranı (C/O) seçilmiştir. Döngüsel yaklaşımda seçilen kalite kriterlerinden iyi iyileşme oranlarını, D/G için RGO-B2 ile - % 20,69, C/O için GO-B3 ile -%10,15, PB için RGO-B4 ile %63,72, ZP için GO-B2 ile %3,93 ve YA için GO-B3 ile %599,06 sonuçları elde edilmiştir.

Characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide synthesis by loop method

H I G H L I G H T S

- Graphene Oxide synthesized by Hummers method
- Reduced graphene oxide was synthesized using sodium boron hydride in chemical reduction method
- The effects of the loop approach on graphene oxide and reduced graphene oxide synthesis were investigated

Article Info

Research Article

Received: 15.11.2023

Accepted: 24.11.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1391047

Keywords:

Graphene oxide,
reduced graphene oxide,
hummers method,
loop method,
chemical reduction

ABSTRACT

Studies on the synthesis of graphene oxide by the Hummers method and the synthesis of reduced graphene oxide by the chemical reduction method are gradually increasing due to the increasing use of researchers in the study of graphene oxide and reduced graphene oxide. In this study, a different approach to the synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide was discussed. In the study, a cyclic approach in hummers and the chemical reduction method are discussed. In the cyclic approach, it was aimed to evaluate the performance of chemicals by using sodium boron hydride at the chemical reduction stage. In the first stage, graphene oxide was synthesized from graphite using the modified hummers method. The synthesized graphene oxide was reduced by sodium boron hydride cycle. Graphene oxide synthesized by the Hummers method and reduction by sodium boron hydrate formed the first cycle for this study. This process was repeated 4 times to create a loop, taking into account the differences between the loops. The quality criteria determined for graphene oxide and reduced graphene oxide with the cyclic approach are the ratio of D peak intensity to G peak intensity (D/G), surface area measurement (YA-m²/g), average particle size (PB-nm) and zeta, respectively. potential (ZP-mv) and atomic ratio of carbon to oxygen (C/O) were selected. The improvement rates from the quality criteria selected in the cyclical approach were - 20.69% with RGO-B2 for D/G, -10.15% with GO-B3 for C/O, 63.72% with RGO-B4 for PB, 3.93% with GO-B2 for ZP and 599.06% with GO-B3 for YA.

1. Giriş (Introduction)

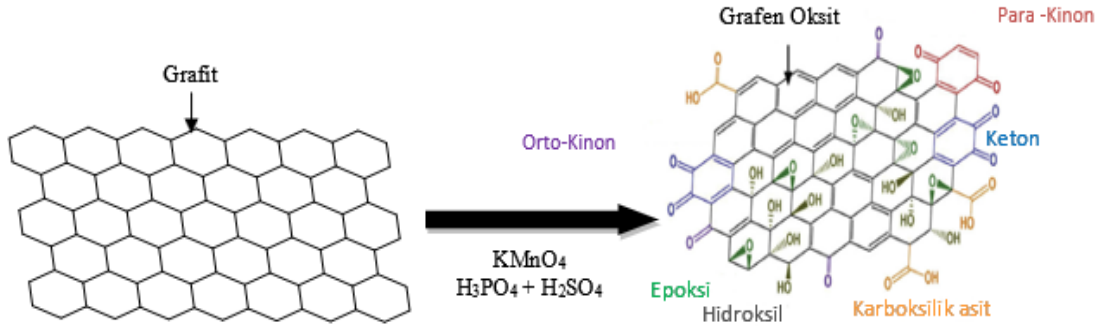
Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezi üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda araştırmacıların ilgisi çekmektedir. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezi üzerine metotları ele alacak olursak grafen oksit sentezinde 1859 yılında Brodie dumanlı nitrik asit ve potasyum klorat ile grafen oksidi sentezledi [1]. Ardından Staudenmaier 1898 yılında sülfürik asit, nitrik asit ve potasyum klorat kullanarak grafen oksidi sentezlemeyi başardı [2]. Güçlü oksidantların kontrol edilemezliği ve tehlikeli olmasından ötürü grafen oksit sentezi üzerinde araştırmacılar çok sayıda araştırma yapmıştır. 1958 yılında Hummers ve 2010 yılında Tour, Hummers metodunda küçük bir değişiklik yaparak grafen oksidi daha güvenli ve çevreci bir yaklaşım getirerek, yüksek verimle sentezlemeyi başarmıştır [3, 4]. Grafen sentezi üzerine literatür de kabul gören metotları değerlendirecek olursak; mikro mekanik ayrıştırma, silisyum karbür, kimyasal buhar biriktirme, termal tavlama, foto kataliz, elektrokimyasal ve kimyasal indirgenme metotları vardır. İçlerinden sanayi ölçekli proseslere uygulanabilir ve uyarlanabilir büyük ölçekli üretime elverişli ve ekonomik olan metot kimyasal indirgenme metodudur [5, 6]. Grafen oksidin kimyasal olarak indirgenmesi ile indirgenmiş grafen oksit sentezi büyük ölçekli üretimler için en elverişli ve ekonomik yöntemdir. Kimyasal indirgenme işleminde genellikle hidrokinon, hidrazin ve amonyaklı hidrazin gibi çeşitli toksik indirgeyiciler kullanılmaktadır. Hidrazinin toksik etkilerinden ötürü çalışırken mümkün mertebe dikkatli olmak gerekmektedir. Grafen oksidin kimyasal indirgenme yönteminde kullanılması dezavantajı olarak güçlü toksik indirgeyiciler kullanılması olarak gösterilebilir. Ancak sodyum bor hidrürün suyla yavaş bir şekilde hidroliz olduğundan grafen oksidin indirgenmesinde verimi artırmaktadır. Araştırmacılar

son yıllarda daha çevreci bitkisel kökenli kimyasalların, kimyasal indirgenme metodunda kullanımına yönelik çalışmalarda bulunmaktadır [7].

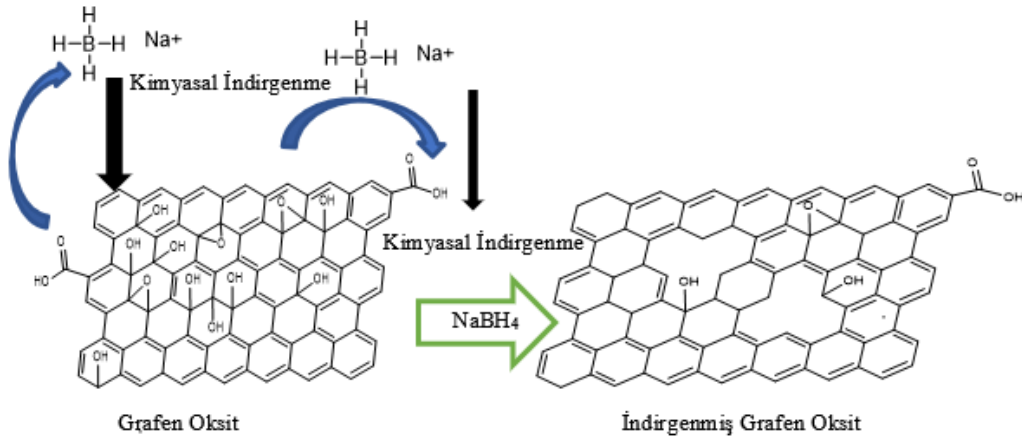
Grafen oksidin yapısı, oksidasyon mekanizmasına göre farklılık sergileyebilir. Oksidasyon mekanizması kullanılan kimyasalların çeşidine bağlı olarak farklı fonksiyonel gruplar barındırabilir. Grafen oksidin yapısı tam anlamıyla bilinemediği için sentez esnasında kullanılan grafitin çeşidine ve kullanılan yöntemine göre yapısı değişmektedir. Ancak grafen oksit yapısında oksijen içerikli fonksiyonel gruplar olarak; karboksilik asit, epoksi ve hidroksil grupları içermektedir. Grafen oksidin önerilen yapısının detaylı gösterimi Şekil 1'de gösterilmiştir [8].

Grafen oksitten, indirgenmiş grafen oksit sentezlenerek, farklı kompozit malzemelerin ve membranların üretilmesinde ve lityum hücrelerde pozitif elektrot olarak kullanılmaktadır. Grafen oksidin yapısında bulundurduğu fonksiyonel gruplardan ötürü, yapısı değişebilir [9]. Bu sebepten dolayı grafen oksit içerikli kompozit malzemeler rahatlıkla sentezlenebilmektedir. Hidroksil, karboksil, epoksi ve karbonil gibi fonksiyonel gruplar, grafen oksit tabakaları üzerinde tutunabilmektedir. Bu özellik grafen oksidin biyosensör gaz sensörleri, süper kapasitörler ve enzimlerde kullanımını sağlamaktadır [10].

Grafen oksit, grafitin kuvvetli oksidasyonu ile elde edilen bir malzemedir. Grafen üretimi pahalı ve zor iken, grafen oksit ise grafen sentezleyebilmek için ekonomik bir kaynaktır. Ancak grafitin kuvvetli kimyasal oksidasyonu ile grafen oksit sentezinde yapıya bağlanan oksijen içerikli fonksiyonel gruplar, indirgenme esnasında yapıdan



Şekil 1. Grafit tabakalarından modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit tabakalarının sentezi [9]
(Synthesis of graphene oxide layers from graphite layers by modified Hummers method)



Şekil 2. Grafen oksitten kimyasal indirgenme methodu ile indirgenmiş grafen oksit sentezi [12]
(Synthesis of reduced graphene oxide from graphene oxide by chemical reduction method)

ayrılırken yapısal kusurlar ortaya çıkarır. Bu sebepten grafen oksit ile sentezlenen grafen örneklerine, indirgenmiş grafen oksit olarak kabul edilmektedir. İndirgenmiş grafen oksit grafene benzer, mekanik, biyolojik çevresel, enerji depolama ve iletkenlik özellikler sergiler [11, 12]. Grafen oksitten kimyasal indirgenme metodu ile indirgenmiş grafen oksit sentezine ait detaylı gösterim Şekil 2’de verilmiştir.

Bu çalışmada grafitten Hummers metodu ile grafen oksit ve grafen oksitten kimyasal indirgenme metodunda sodyum bor hidrür kullanarak indirgenmiş grafen oksit sentezlenerek döngü oluşturulmuştur. Döngü adedi dört olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın amacı grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerinde döngüsel yaklaşımın getirmiş olduğu yenilikçi özelliklerdir. Sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örnekleri arasındaki farklılıkların belirlenmesi amacıyla analizler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla RAMAN analizleri pik sonuçlarını içeren D/G, Zeta potansiyeli cihazı ile parçacık boyut dağılımı analizi ve zeta potansiyeli ölçümü, FTIR analizi ile karakterizasyon, BET analiz sonuçlarından ise yüzey alanı ölçümü, SEM+EDS sonuçlarından elde edilen karbonun oksijene oranı değerleri ile sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitteki farklılıklar analiz edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada, literatürdeki çalışmalardan farkı, döngüsel yaklaşımın, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

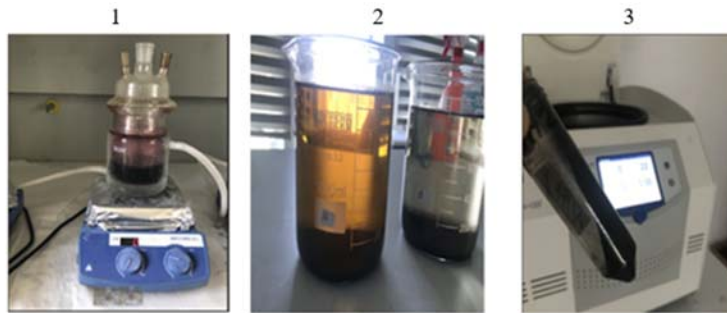
Bu çalışmada deney sistemlerinde, karıştırma işlemleri için (İka C-Mag-Hs7) manyetik karıştırıcı, reaksiyon sıcaklığını kontrol edebilmek için su sirkülatörlü (Polyscience 15-R), kurutma işlemleri için atmosferik etüv (JSR-250) ve vakumlu etüv (Daihan-70) kullanılmıştır. Modifiye Hummers Yöntemi ile grafen oksit sentezi ve sentezlenen grafen oksit örneklerinden kimyasal indirgenme metodunda indirgenmiş grafen sentezi için, orto-fosforik asit, sülfürik asit, potasyum permanganat, hidrojen peroksit, hidroklorik asit ve sodyum bor hidrür gibi, analitik saflıkta kimyasal maddelerin kullanımı tercih edilmiştir. Çalışmanın her döngüsünde sentezlenen örneklerin karakterizasyonu için, fonksiyonel grupların belirlenmesi için, FTIR-ATR (Bruker Tensör 2) ile, yüzey alanı ölçümü BET (Quantachrome Nova LX4 Touch) ile, zeta potansiyeli ve parçacık boyut dağılımı ZETA-SİZER (Malvern Nano-ZS) ile ve C/O oranı SEM-EDS (Carl Zeiss-Sigma 300 VP) ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. D/G pik oranı RAMAN spektroskopisi (Renishaw-In Via Qontor) ile Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3’te deney esnasında çekilen görseller verilmiştir.

Döngüsel yaklaşım ile grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezinde ilk olarak Hummers metodu kullanılarak grafen oksit sentezlenmiştir. Bunun için ilk olarak 30 g grafit çift cidarlı cam reaktöre alınmış ardından 300 mL H₂SO₄, 30 mL H₃PO₄ ve 60 g KMnO₄ yavaş şekilde eklenerek 5 °C’de 24 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı kademeli olarak önce 35 °C ve sonra 95 °C çıkartılarak üzerine 100 mL saf su ilave edilmiş 6 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyonun sonunda %3’lük 100 mL H₂O₂ ilave edilerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Metal iyonlarını uzaklaştırmak için %3’lük 100 mL HCl çözeltisi ile yıkama işlemi yapılmıştır. Sentezlenen grafen oksit örnekleri dekantasyon ve santrifüj işlemi yapılarak pH = 4 oluncaya kadar saf su ile yıkayıp, ardından 80 °C’de atmosferik etüvde kurutulmuştur [3, 4].

Reaksiyon sonunda 50 g civarında grafen oksit sentezlenmiştir. Sentezlenen bu malzeme GO-B1 olarak isimlendirilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit sentezi için sodyum bor hidrür döngüleri gerçekleştirilmiştir. 20 g sentezlenen grafen oksite 150 mL saf su eklenip sıcaklık 80 °C çıkarılmıştır. 80 °C’de iken üzerlerine 40 g sodyum bor hidrür döngü metodu için eklenmiştir. Reaksiyon 80 °C’de 24 saat süre deney gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda karışım pH = 7 civarına ulaşıncaya kadar önce aseton sonra etil alkol ile yıkama yapılarak, ardından 0,6 atm vakumda, vakumlu etüv ile 80 °C’de kurutulmuştur. Kurutulan sodyum bor hidrür ile indirgenmiş grafen oksit örnekleri RGO-B1 olarak kodlanmıştır [11, 12].

Birinci döngüden ve sodyum bor hidrürden ile indirgenmiş grafen oksit (RGO-B1) örneği Hummers metodunda kullanılmak üzere 10 g alınarak üzerlerine 100 mL H₂SO₄, 10 mL H₃PO₄ ve 20 g KMnO₄ yavaş şekilde eklenerek 5°C de 24 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı kademeli olarak önce 35 °C ve sonra 95 °C çıkartılarak üzerine 100 mL saf su ilave edilmiş 6 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyonun sonunda %3’lük 100 mL H₂O₂ ilave edilerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Metal iyonlarını uzaklaştırmak için %3’lük 100 mL HCl çözeltisi ile yıkama işlemi yapılmıştır. Sentezlenen grafen oksit örnekleri dekantasyon ve santrifüj işlemi yapılarak pH = 4 oluncaya kadar saf su ile yıkayıp, ardından 80 °C’de atmosferik etüvde kurutulmuştur. Sentezlenen 2. döngü grafen oksit örnekleri GO-B2 olarak kodlanmıştır.

İkinci döngüden sentezlenen 10 g grafen oksit örneği (GO-B2) üzerine 150 mL saf su eklenip sıcaklık 80 °C çıkarılmıştır. 80 °C’de iken üzerlerine 20 g sodyum bor hidrür eklenmiştir. Reaksiyon 80 °C’de 24 saat gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda karışım pH = 7 civarına ulaşıncaya kadar önce aseton sonra etil alkol ile yıkama yapılarak, ardından 0,6 atm vakumda, vakumlu etüv ile 80 °C’de kurutulmuştur. Kurutulan sodyum bor hidrür ile indirgenmiş grafen oksit örnekleri 2. döngü olarak RGO-B2 olarak kodlanmıştır.



Şekil 3. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezine ait görseller (1-Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezi,2-Dekantasyon işlemi- 3 Santrifüj işlemi)
(Graphene oxide and reduced graphene oxide synthesis images (1-Graphene Oxide and reduced graphene oxide synthesis, 2-Decantation process- 3 Centrifugation process))

İkinci döngüden gelen indirgenmiş grafen oksit (RGO-B2) örnekleri, Hummers metodunda kullanılmak üzere 5 g alınarak üzerlerine 50 mL H₂SO₄, 5 mL H₃PO₄ ve 10 g KMnO₄ yavaş şekilde eklenerek 5 °C'de 24 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı kademeli olarak önce 35 °C ve sonra 95 °C çıkartılarak üzerine 100 mL saf su ilave edilmiş 6 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyonun sonunda %3'lük 100 mL H₂O₂ ilave edilerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Metal iyonlarını uzaklaştırmak için %3'lük 100 mL HCl çözeltisi ile yıkama işlemi yapılmıştır. Sentezlenen grafen oksit örnekleri dekantasyon ve santrifüj işlemi yapılarak pH = 4 oluncaya kadar saf su ile yıkanıp, ardından 80 °C'de atmosferik etüvde kurutulmuştur. Sentezlenen 3. döngü grafen oksit örnekleri GO-B3 olarak kodlanmıştır.

Üçüncü döngüden sentezlenen 5 g grafen oksit örneği (GO-B3) üzerine 150 mL saf su eklenip sıcaklık 80 °C çıkarılmış ve üzerlerine 10 g sodyum bor hidrür eklenmiştir. Reaksiyon 80 °C'de 24 saat paralel iki deney için gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda karışım pH = 7 civarına ulaşıncaya kadar önce aseton sonra etil alkol ile yıkama yapılarak, ardından 0,6 atm vakumda, vakumlu etüv ile 80 °C'de kurutulmuştur. Kurutulan sodyum bor hidrür ile indirgenmiş grafen oksit örnekleri RGO-B3 olarak kodlanmıştır.

Üçüncü döngüden gelen indirgenmiş grafen oksit (RGO-B3) örnekleri, Hummers metodunda kullanılmak üzere 2,5 g alınarak üzerlerine 25 mL H₂SO₄, 2,5 mL H₃PO₄ ve 5 g KMnO₄ yavaş şekilde eklenerek 5 °C'de 24 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı kademeli olarak önce 35 °C ve sonra 95 °C çıkartılarak üzerine 100 mL saf su ilave edilmiş 6 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyonun sonunda %3'lük 100 mL H₂O₂ ilave edilerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Metal iyonlarını uzaklaştırmak için %3'lük 100 mL HCl çözeltisi ile yıkama işlemi yapılmıştır. Sentezlenen grafen oksit örnekleri dekantasyon ve santrifüj işlemi yapılarak pH = 4 oluncaya kadar saf su ile yıkanıp, ardından 80 °C'de atmosferik etüvde kurutulmuştur. Sentezlenen 4. döngü grafen oksit örnekleri GO-B4 olarak kodlanmıştır.

Dördüncü döngüden sentezlenen 2,5 g grafen oksit örneği (GO-B4) üzerine 150 mL saf su eklenip sıcaklık 80 °C çıkarılmış ve üzerlerine 5 g sodyum bor hidrür eklenmiştir. Reaksiyon 80 °C'de 24 saat paralel iki deney için gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda karışım pH = 7 civarına ulaşıncaya kadar önce aseton sonra etil alkol ile yıkama yapılarak, ardından 0,6 atm vakumda, vakumlu etüv ile 80 °C'de

kurutulmuştur. Kurutulan sodyum bor hidrür ile indirgenmiş grafen oksit örnekleri 4. döngü olarak RGO-B4 olarak kodlanmıştır.

2.1. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit için Belirlenen Kalite Karakteristikleri

(Quality Characteristics Determined for Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide)

Sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin özelliklerinin karakterize edilebilmesi için kalite kriterlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Kriterlerinin karakterizasyonu için, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) ile karbon atomunun oksijen atomuna oranı (C/O) oranı ile oksidasyon derecesinin bir ölçüsü olarak, Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) ile yapı karakterizasyonu, Raman Spektroskopisi ile D/G pik oranı ile yapıdaki kusurun bir ölçüsü olarak, BET yüzey alanı ölçümü ile gözeneklilik ve Zeta Sizer ile zeta potansiyelinde dispersiyon özelliği, parçacık boyutu ile malzemenin boyutlandırılması analiz edilmiştir. Tablo 1'de grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerinde belirlenen kalite kriterlerine ait açıklamalar verilmiştir.

Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezlerinde belirlenen kalite karakteristikleri ve bu kriterlere ait sonuçlar üzerinden karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. İlk kalite kriteri, Raman analizindeki D piki 1350 cm⁻¹ civarında, G piki ise 1585 cm⁻¹ civarına karşılık gelmektedir. D/G pikinin oranındaki artış yapıdaki kusur oranında artışa ve tabaka sayısında azalmaya gösterge kabul edilmektedir. İndirgenmiş grafen oksit sentezinde D/G pikinin şiddeti, küçük olması hedeflenir. Ancak grafen oksit sentezinde D/G piki şiddeti oksidasyon ve bağlanan fonksiyonel grupların bir göstergesi olduğu için D/G piki yüksek olması hedeflenir [13, 14].

İkinci kalite kriteri elektron mikroskopu ile gerçekleştirilen SEM-EDS analizinde, karbonun oksijene atomik oranı (C/O) oksidasyon kabiliyetinin bir göstergesidir. Grafen oksit sentezinde oksidasyon etkili olması istendiği için bu oran yüksek olması istenirken, indirgenmiş grafen oksit sentezinde yapıdaki kusur az olması istendiği için bu değer düşük olması istenir [15, 16].

Üçüncü ve dördüncü kalite kriteri ise ZETA-SİZER ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit dispersiyonlarında stabilitenin iyileştirilmesi amacıyla Zeta

Tablo 1. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite ait kalite kriterleri
(Quality criteria for graphene oxide and reduced graphene oxide)

Kalite Kriterleri	Sembol	Açıklama	Bilgi	GO için Hedef	rGO için Hedef
1	ID/IG	D Pikinin-G Pikinin Şiddetine Oranı	Yapıdaki Kusur	En Büyük En İyi	En Küçük En İyi
2	ZP	Zeta Potansiyeli	Dispersiyon	En küçük En İyi	En küçük En İyi
3	PB	Parçacık boyut dağılımı	Nano özelliği	En Küçük En İyi	En Küçük En İyi
4	YA	Yüzey alanı	Gözenek özelliği	En büyük En İyi	En büyük En İyi
5	C/O	Karbon-Oksijen Oranı	Oksidasyon Derecesi	En Küçük En İyi	En Büyük En İyi
6	FTIR	Yapı Karakterizasyonu	Fonksiyonel gruplar	Grafik Yorumu	Grafik Yorumu

potansiyeli ölçümü (mV) ve parçacıkların boyutlarının analizi (nm) gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin karakterizasyonda, zeta potansiyeli ve parçacık boyut dağılımı değerleri küçük olması hedeflenir [17, 18].

Beşinci kalite kriteri olarak BET cihazı ile grafen oksite ait yüzey alanı (m^2/g) ölçümü yapılmıştır. Grafen oksite ait yapılan yüzey alanı ölçümü yüksek olması istenir. Yüzey alanı değeri arttıkça yapıdaki gözeneklilik artar. Malzemenin adsorpsiyon yeteneğini, kütle transfer hızına ve katalizör olarak kullanımında avantaj sağlar. Ayrıca mikropore ve lamelli yapı oluşumunun bir göstergesidir [19, 20].

Altıncı kalite kriteri FTIR-ATR analizi grafikleri, döngüsel grafen oksit örneklerinde, O-H fonksiyonel gruplarının titreşim ve deformasyon pikleri 3643 cm^{-1} ve 3292 cm^{-1} , C=O piki 1709 cm^{-1} , C=C gerilim piki 1571 cm^{-1} , C-O-C gerilme titreşim piki 1187 cm^{-1} ve C-O gerilim piki 571 cm^{-1} 'de, gözlemlenmiştir. İndirgenme işlemi sonrasında grafen oksit yapısında bulunan fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaştırılması ile bu bölgedeki piklerin indirgenmiş grafen oksidin FTIR grafiklerinde gözlenmemesi gerekmektedir [21, 22].

3. Kalite Kriterlerinin Karakterizasyonu (Characterization of Quality Criteria)

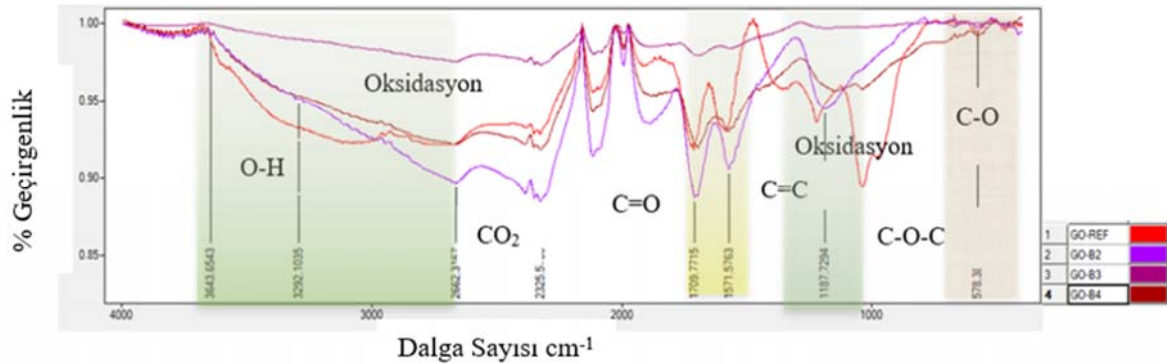
Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezi dört döngüden oluşmaktadır. Sentezlenen döngüsel grafen oksit örneklerine ait kodlama GO-REF, GO-B2, GO-B3 ve GO-B4 oluşmaktadır. Sentezlenen döngüsel grafen oksit örneklerine ait kodlama rGO-

B1, rGO-B2, rGO-B3 ve rGO-B4 oluşmaktadır. Sentezlenen döngüsel indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait kodlama rGO-B1, rGO-B2, rGO-B3 ve rGO-B4 oluşmaktadır.

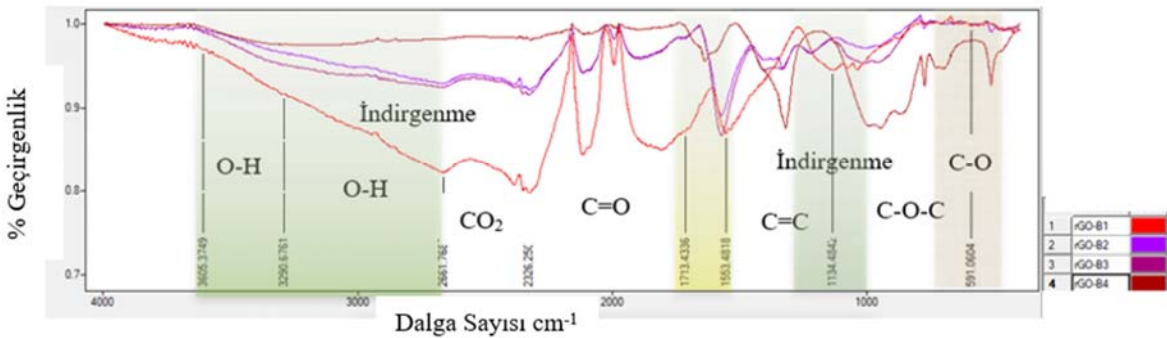
Çalışmanın bu kısmında döngüsel deneylere ait grafen oksit ve sodyum bor hidrür ile indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait FTIR-ATR spektroskopisine ait sonuçlar değerlendirilmiştir. Şekil 4 ve şekil 5'te döngüsel metotla sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait FTIR-ATR taramaları verilmiştir.

Şekil 4 incelendiğinde referans deneye ait Hummers metodu ile grafitten sentezlenen grafen oksite ait pikler hidroksil grupları 3292 cm^{-1} , karbonil grupları 1709 cm^{-1} , epoksi grupları 1187 cm^{-1} ve karboksil grupları ise 578 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Döngüsel yaklaşımda özellikle indirgenmiş grafen oksidinde etkisi ile sentezlenen grafen oksit örneklerinde özellikle ikinci döngünün oksidasyon performansının diğerlerine göre düşük olduğu üçüncü ve dördüncü döngü ile de giderek oksidasyon derecesinin arttığı grafiklerden de anlaşılmaktadır [22-23].

Şekil 5'te ise sodyum bor hidrür döngüsünden sentezlenen grafen oksit örneklerine ait FTIR-ATR taramaları verilmiştir. Döngüsel yaklaşım ile kimyasal indirgenme metodu ile döngüsel grafen oksit kullanılarak sentezlenen döngüsel indirgenmiş grafen oksitlere ait pikler incelendiğinde, özellikle 2. Döngü indirgenmiş grafen oksit sentezinden sonra, döngüden gelen grafen oksit örneklerinin etkisi ile pik şiddetlerinde özellikle hidroksil grupları 3292 cm^{-1} , karbonil grupları 1709 cm^{-1} , epoksi grupları 1187 cm^{-1} ve karboksil grupları ise



Şekil 4. Döngüsel yaklaşım ile Hummers metodu ile sentezlenen grafen oksit örneklerine ait FTIR grafikleri
(FTIR graphs of graphene oxide samples synthesized by Hummers method with loop approach)



Şekil 5. Döngüsel yaklaşım ile kimyasal indirgenme metodunda sodyum borhidrür kullanılarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait FTIR grafikleri
(FTIR graphs of reduced graphene oxide samples synthesized using sodium borohydride in the chemical reduction method by loop approach)

578 cm^{-1} 'de bir artış görülmüştür. Fonksiyonel grupların varlığı döngüsel yaklaşımlarda indirgenmiş grafen oksit örneklerinin yapısında bulunan fonksiyonel grupların uzaklaştırılmadığına işaret etmektedir [12].

Şekil 6'da grafen oksit örneklerine ait RAMAN grafikleri verilmiştir. Grafen oksit örneklerinin RAMAN deseninde 1350 cm^{-1} 'de D piki, 1585 cm^{-1} 'de G piki gösterir. G pikinin daha küçük dalga boylarına kayması yığılma ve tabaka sayısının arttığını göstermektedir [24]. Sentezlenen grafen oksit örneklerinin Raman analizi desenlerindeki Şekil 6'da ki G pikleri 1585'ten daha büyük dalga boylarına kaymış gözükmektedir.

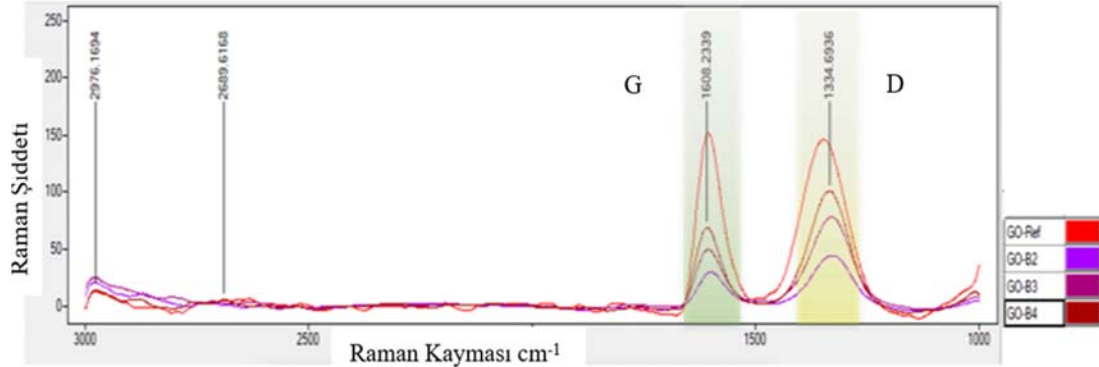
Bu durum sentezlenen grafen oksit örneklerinin çok katmanlı yapıya olduklarına göstermektedir. Şekil 6'da elde Raman grafiklerinde D pikinin oluşumu grafen oksit sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir. Ancak döngüsel metotta D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetini geçtiği gözlenmiştir. Buda döngü metodunun D ve G piklerinin şiddetlerinin oranındaki artış düzensizlikteki artışa dolayısıyla yapıya bağlanan fonksiyonel grupların ve oksijen içerikli grupların arttığının göstergesidir [12, 25].

Şekil 7'de sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait RAMAN taramaları verilmiştir. D ve G piklerinin ID/IG oranında artış gözlenmiştir. Bu indirgenmiş grafen oksit örneklerinde oksijen içerikli grupların uzaklaştırılması ile yapıda kusur artışa ve tabaka sayısında azalışa işaretir [25].

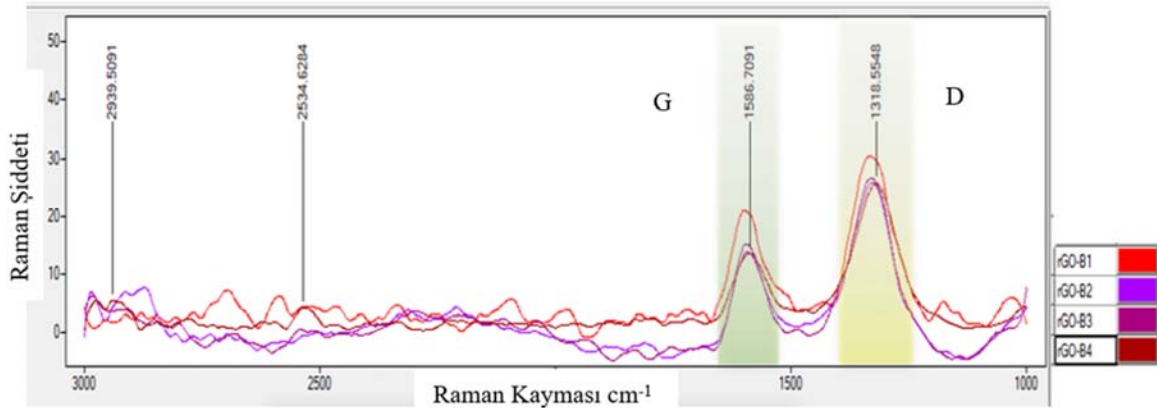
Şekil 8'de sentezlenen grafen oksit örneklerine ait SEM+EDS görüntüleri ve taramaları verilmiştir. SEM görüntülerinde grafit yapısında farklı olarak tabakalı kıvrımlar halinde yapıların oluştuğu göstermektedir. Bu kıvrımlar grafen oksidin sentezlenmesi sırasında oluşan oksijen içerikli fonksiyonel gruplar ve bu grupların bağlanması ile oluşan yapısal kusurlardan kaynaklanmaktadır. SEM görüntülerine ilave olarak sentezlenen grafen oksidin EDS spektrumları incelendiğinde karbon oksijen oranlarının 2-3 arasında değiştiği gözlenmektedir. Buda C/O oranlarının grafen oksit sentezinde literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir [26].

Şekil 9'da sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait SEM+EDS görüntüleri ve taramaları verilmiştir. Literatürde indirgenmiş grafen oksit sentezinde C/O oranının artması ile fonksiyonel gruplardaki azalmaya bağlanmıştır. C/O oranının artma kimyasal indirgeme metodu ile indirgenmiş grafen oksit sentezinin başarılı olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilir [27, 28].

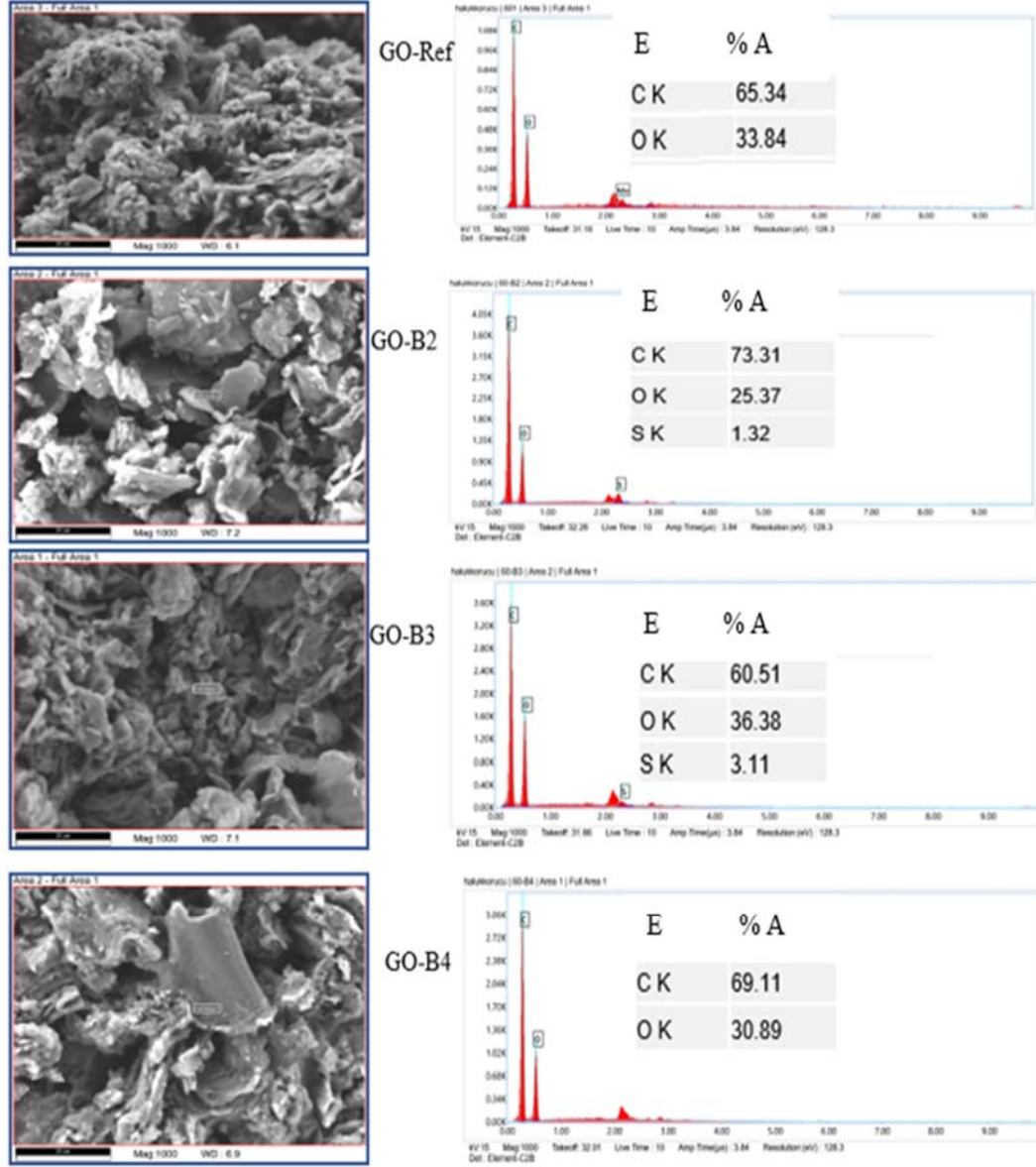
Ancak döngüsel yaklaşımda, grafen oksidin ve indirgenmiş grafen oksidin yapısındaki fonksiyonel grupları uzaklaştırmak, geleneksel yaklaşımdaki gibi olmadığı tespit edilmiştir. Döngüsel yaklaşımdaki hedefimiz döngüler arasında indirgenmiş grafen oksidin yapısındaki fonksiyonel grupları daha fazla etki ederek C/O oranını artırabilmektir. Ancak döngü etkisi ile daha kuvvetli fonksiyonel bağ yapıları oluşmuş ve bu yapılar indirgenmiş grafen oksit sentezinde uzaklaştırılmamıştır.



Şekil 6. Döngüsel yaklaşım ile Hummers metodu ile sentezlenen grafen oksit örneklerine ait Raman grafikleri
(Raman graphs of graphene oxide samples synthesized by Hummers method with loop approach)



Şekil 7. Döngüsel yaklaşım ile kimyasal indirgenme methodunda sodyum borhidrür kullanılarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait Raman grafikleri
(Raman graphs of reduced graphene oxide samples synthesized using sodium boron hydride in the chemical reduction method by loop approach)

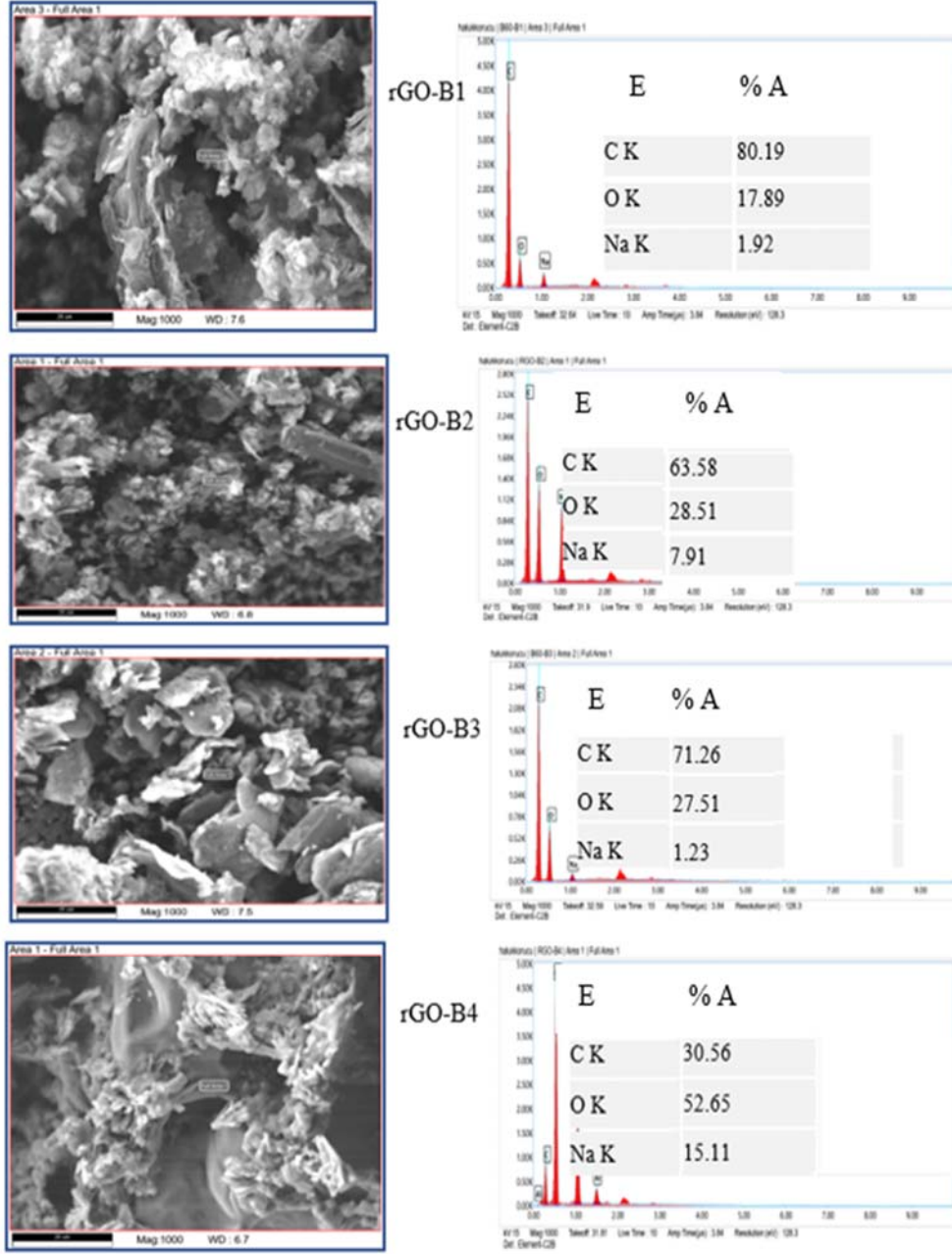


Şekil 8. Döngüsel yaklaşım ile Hummers methodu ile sentezlenen grafen oksit örneklerine ait SEM+EDS görüntüleri (SEM+EDS images of graphene oxide samples synthesized by Hummers method with loop approach)

Şekil 10'da döngüsel yaklaşımda grafen oksit örneklerine ait zeta potansiyeli ve parçacık boyutu dağılım analizleri sonuçları verilmiştir. Döngüsel yaklaşımdaki grafen oksite ait olan zeta potansiyeli sonuçları -19,7 – -42,5 mV arasında değerler elde edilmiştir. Bu sonuçlar grafen oksit örneklerinin dispersiyon özelliklerini karşıladığını göstermektedir. Parçacık boyutu sonuçları ise 171,963 – 292,76 nm değerler arasında elde edilmiştir. Döngü sayısı arttıkça parçacık boyutunda bir düşüş gözlenmiştir. Şekil 11'de sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait zeta potansiyeli ve parçacık boyutu dağılım analizleri sonuçları verilmiştir. Döngüsel yaklaşımdaki grafen oksite ait olan zeta potansiyeli sonuçları -36,6 – -63,8 mV arasında değerler elde edilmiştir. Bu sonuçlar indirgenmiş grafen oksit örneklerinin dispersiyon özelliklerini karşıladığını

göstermektedir. Parçacık boyutu sonuçları ise 193,41– 482,3 nm arasında değerler elde edilmiştir. Döngüsel Grafen oksit ve indirgenmiş sonuçlarında ortalama parçacık boyutu dağılımları 100 nm üzerinde çıksa da dağılım grafiklerinde grafen oksidin yapısında büyük oranda nano parçacıkların olduğu görülmektedir [29].

Şekil 12'de sentezlenen grafen oksit örneklerine ait BET yüzey alanı sonuçları verilmiştir. Döngüsel yaklaşım ile sentezlenen grafen oksite ait BET yüzey alanı ölçümlerinde dikkate değer bir artış gözlenmiştir. Şekil 13'te sodyum bor hidrür ile sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait bet yüzey alanı sonuçları verilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit sentezinde döngü sayısı arttıkça yüzey alanı ölçümlerinde bir düşüş gözlenmiştir.



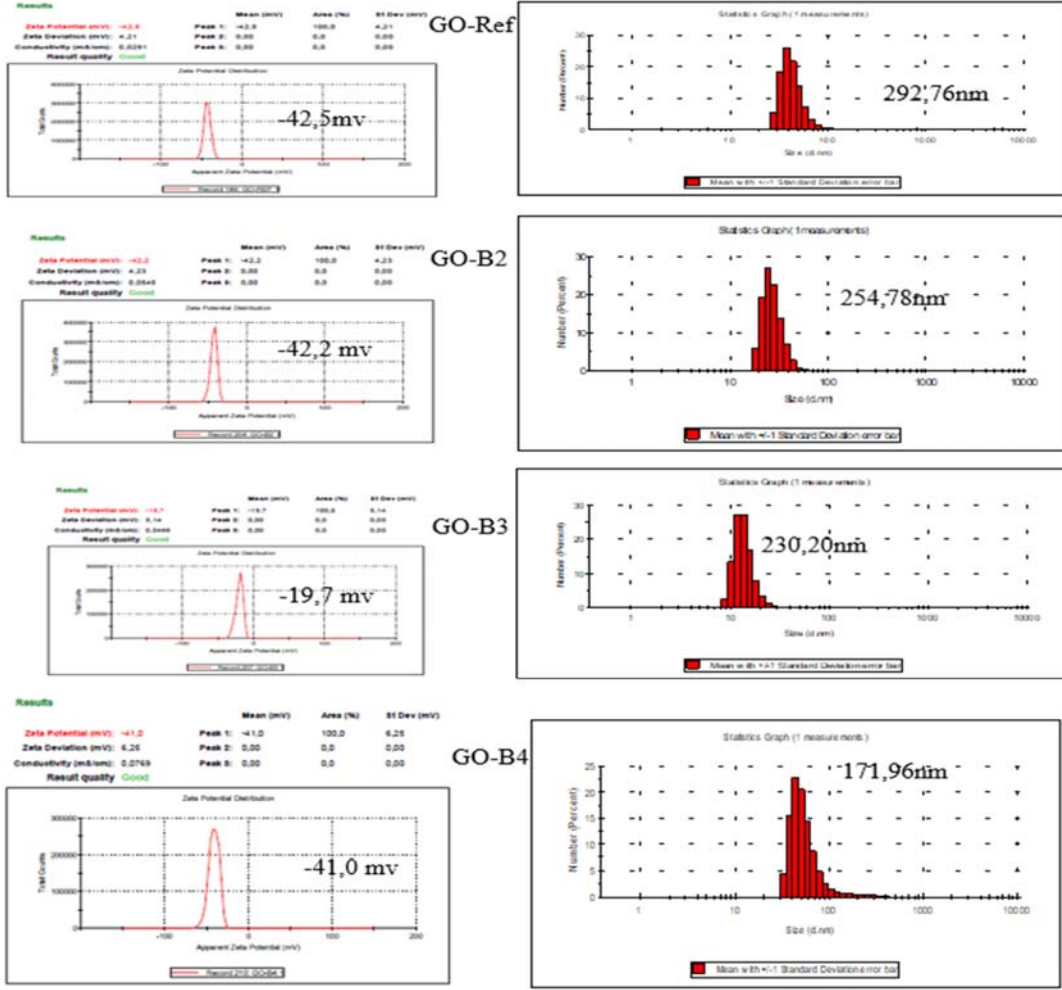
Şekil 9. Döngüsel yaklaşım ile kimyasal indirgenme methodunda sodyum borhidrür kullanılarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait SEM+EDS görüntüleri (SEM+EDS images of reduced graphene oxide samples synthesized using sodium boron hydride in the chemical reduction method by loop approach)

4. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

Çalışmanın bu aşamasında döngüsel yaklaşım ile üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait incelenen kalite kriterlerine ait sonuçlar tablo haline getirilerek döngüler arasındaki farklılıklar daha net bir şekilde gözlenmesi hedeflenmiştir. Döngüsel yaklaşım ile grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezi deneylerine ait sonuçlar Tablo 2’de de verildiği üzere, Raman analizindeki D/G değerleri, BET analizindeki yüzey alanı değeri $Y A-m^2/g$, SEM+EDS analizindeki C/O oranı değerlerini, ZETA analizi ile ortalama parçacık boyutu (nm) ve zeta potansiyeli ölçümü (mv)

tekrarlı bir şekilde verilmektedir. Sonuçlar grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit döngüleri birlikte olacak şekilde verilmiştir. Döngüsel yaklaşım ile üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit deneylerine ait iyileşme oranları ele alınmıştır.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, döngüsel yaklaşımda bazı sonuçlarda pozitif bir iyileşme olurken, bazı sonuçlarda iyileşme oranlarında negatif değer bulunmuştur. Tablo 3’te döngüsel yaklaşım ile grafen oksit örneklerine ait iyileşme oranları hesaplanmıştır. Oranlar hesaplanırken döngüye başlanırken sentezlenen ilk grafen oksit örneği (GO-Ref) referans alınmıştır.



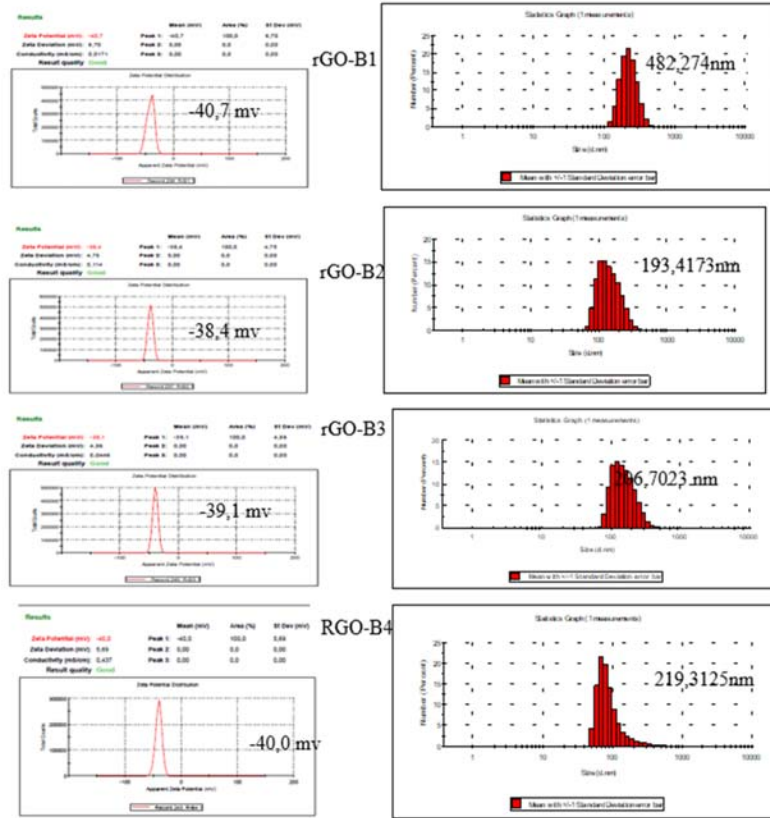
Şekil 10. Döngüsel yaklaşım ile Hummers methodu ile sentezlenen grafen oksit örneklerine ait zeta potansiyeli ve ortalama parçacık boyutu sonuçları
(Zeta potential and average particle size results of graphene oxide samples synthesized by Hummers method with loop approach)

Tablo 3 incelendiğinde grafen oksit sentezinde yapıdaki kusur oranı artmış ancak ikinci döngüden sonra yapıdaki kusur oranı sabit kalmış ve azalma eğilimi göstermiştir. Döngüler arası C/O oranlarında ve yapıya bağlanan fonksiyonel gruplar arasında çok bir farklılık olmasa da literatürle uyumlu çıkmıştır. Zeta potansiyeli değerlerinde ise döngüler arasında büyük bir fark görülmesine de üçüncü döngüde bir farklılık gözlenmiştir. Parçacık boyutu değerlerinde döngüler arasında bir farklılık gözlenmesine de dördüncü döngüde bir iyileşme gözlenmiştir. Çalışmada en dikkat çekici sonuç ile yüzey alanı değerlerinde gerçekleşmiştir. Yüzey alanı değerlerinde üçüncü ve dördüncü döngü değerlerinde büyük bir artış gözlenmiştir.

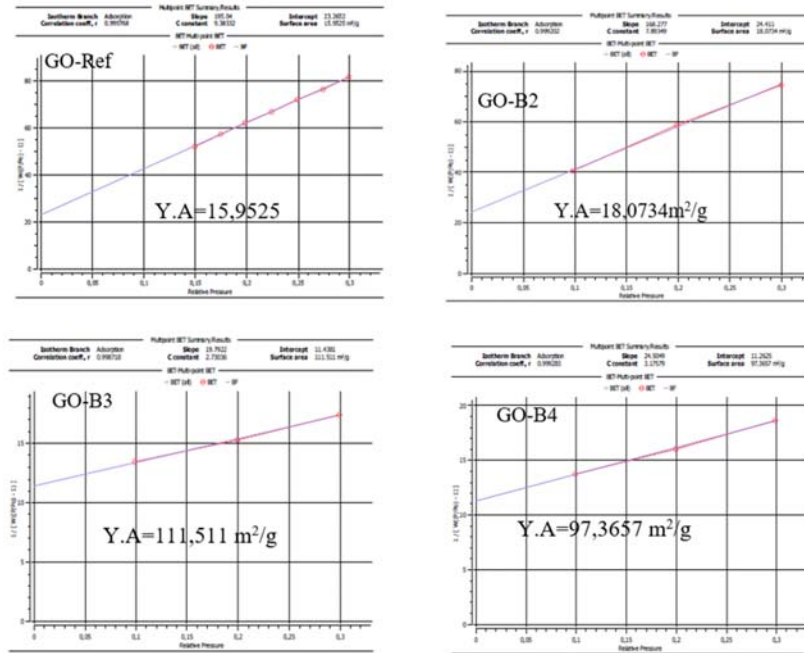
Tablo 4'te döngüsel yaklaşım ile indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait iyileşme oranları hesaplanmıştır. İndirgenmiş grafen oksit sentezinde D/G oranında az da olsa bir artış gerçekleşerek yapıdaki kusur oranı artmıştır. Yapıya bağlanan fonksiyonel gruplar uzaklaştırılmadığından ötürü ikinci döngü itibarıyla C/O oranında artış beklenirken bir düşüş gözlenmiştir. Zeta potansiyeli değerlerinde ise döngüler arasında sonuçlar birbirine yakın çıkmıştır. Döngüsel yaklaşımda parçacık boyutu değerlerinde bir düşüş gözlenerek, yapıdaki nano formdaki taneciklerin sayısı artmıştır. Yüzey alanı

değerlerinde ise döngüler arasında bir düşüş söz konusudur. İndirgenme işleminde sodyum bor hidrür sudaki reaksiyonu ile oluşan sodyum hidroksit yüzey alanları değerine olumsuz etki göstererek yüzey alanı değerlerinde düşüşe sebep olmuştur. Tablo 4'te sodyum bor hidrür döngüsü ile sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örnekleri RGO-B1 örneği referans alınarak iyileşme oranları hesaplanmıştır.

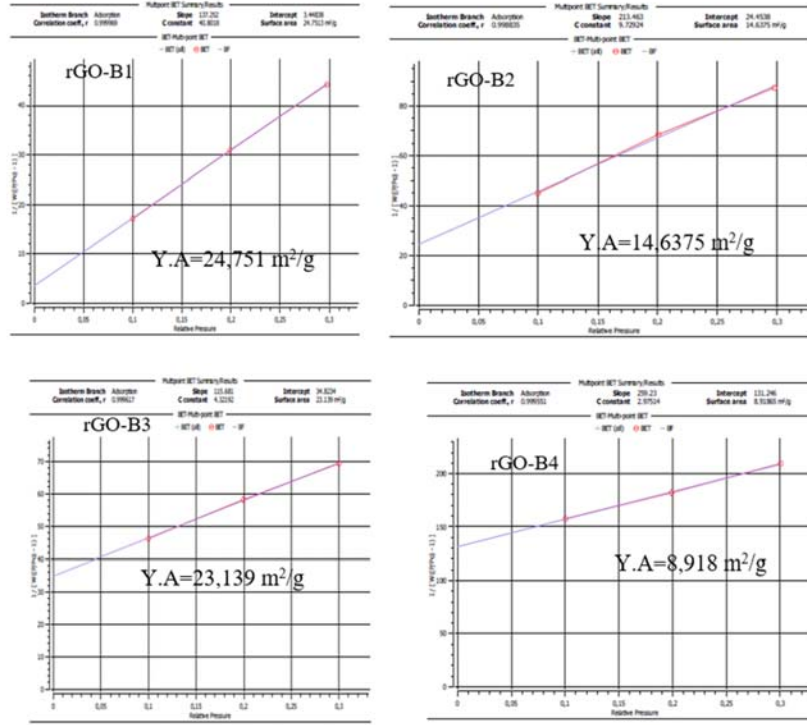
Bu çalışmada döngüsel yaklaşımın grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezi üzerinde karakterizasyonu hedeflenmiştir. Çalışmada elde edilen dikkat çekici sonuçlar; döngüsel yaklaşımda grafen oksit sentezindeki yüzey alanı değerlerini yaklaşık altı kat artırmıştır. Ancak döngüsel yaklaşımda indirgenmiş grafen oksit sentezinde aynı etki görülmemiştir. Çünkü sodyum bor hidrürün su ile reaksiyonunda oluşan sodyum hidroksit yüzey alanı değerlerini olumsuz etkilemiş ve değerlerin büyük oranda düşmesine sebep olmuştur. Döngüsel yaklaşımda grafen oksit ve indirgenmiş sentezinde kuvvetli oksidasyon ve indirgenme sonucunda yapıdaki kusurun ve deformasyonun bir ölçüsü olarak D/G oranlarında bir artış gözlenmiştir. İndirgenmiş grafen oksit sentezinde döngüsel yaklaşım ile parçacık boyutu değerlerinde azalma gerçekleşerek nano boyuttaki taneciklerin sayısında bir artış gözlenmiştir.



Şekil 11. Döngüsel yaklaşım ile kimyasal indirgenme methodunda sodyum borhidrür kullanılarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait Zeta potansiyeli ve ortalama parçacık boyutu sonuçları (Zeta potential and average particle size results of reduced graphene oxide samples synthesized using sodium boron hydride in the chemical reduction method with loop approach)



Şekil 12. Döngüsel yaklaşım ile Hummers methodu ile sentezlenen grafen oksit örneklerine ait BET yüzey alanı sonuçları (The BET surface area results of graphene oxide samples synthesized by Hummers method with loop approach)



Şekil 13. Döngüsel yaklaşım ile kimyasal indirgenme methodunda sodyum borhidrür kullanılarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait BET yüzey alanı sonuçları (The BET surface area results of reduced graphene oxide samples synthesized using sodium boron hydride in the chemical reduction method with loop approach)

Tablo 2. Döngüsel yaklaşım ile sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerinde kalite kriterlerine ait deneysel sonuçlar (Experimental results of the quality criteria of sodium boron hydride cycle experiments)

Deney No	ID/IG (Raman)	Zeta Potansiyeli (ZETA-mv)		Parçacık Boyutu (ZETA-nm)		Yüzey Alanı (BET-m ² /g)		C/O (SEM+EDS)	
		Seri 1	Seri 2	Seri 1	Seri 2	Seri 1	Seri 2	Seri 1	Seri 2
GO-Ref	0,96	-42,5	-44	290,8	279,3	15,95	1,93	2,00	
GO-B2	1,50	-42,2	-47,7	322,7	254,8	18,07	3,51	2,89	
GO-B3	1,58	-19,7	-19,9	312,6	326,3	111,5	2,12	2,22	
GO-B4	1,46	-41,0	-42,3	181,9	172	97,37	2,24	2,86	
RGO-B1	1,45	-40,7	-40	516,7	486,3	24,75	4,67	4,64	
RGO-B2	1,86	-38,4	-37,8	193,4	186,8	14,64	2,23	2,21	
RGO-B3	1,75	-39,1	-37,3	206,7	199,3	23,14	2,57	2,59	
RGO-B4	1,88	-40,0	-39,1	191,9	172	8,92	0,58	0,47	

Tablo 3. Döngüsel yaklaşım ile Hummers methodunda sentezlenen grafen oksit örneklerinde kalite kriterlerine ait iyileşme oranları (Quality in graphene oxide samples synthesized in Hummers method with loop approach Improvement rates of the criteria)

Yanıtlar	*GO-Ref	GO-B2	GO-B3	GO-B4	İyileşme Oranı (GO-B2)	İyileşme Oranı (GO-B3)	İyileşme Oranı (GO-B4)
ID/IG (Raman)	0,96	1,50	1,58	1,46	-% 56,25	-% 64,58	-% 52,08
Zeta Potansiyeli(mv)	-43,25	-44,95	-19,8	-41,65	%3,93	-%54,22	-%3,70
Parçacık Boyutu (PB-nm)	285,05	288,75	319,45	176,95	-% 1,30	-% 12,07	% 37,92
Yüzey Alanı (YA-m ² /g) (BET)	15,95	18,07	111,5	97,37	% 13,29 ^a	% 599,06	% 510,47
C/O (SEM+EDS)	1,97	3,20	2,17	2,55	-%62,44	-%10,15	-%29,44

* GO-Ref göre % iyileşme oranlarının kalite kriterleri için hesaplanması / Yüzde değişim = ((Yeni değer/Eski değer)-1)*100 / %^a = ((18,07/15,95)-1)*100 =13,29^a

Tablo 4. Döngüsel yaklaşım ile kimyasal indirgenme metodunda sodyum bor hidrür kullanılarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerinde kalite kriterlerine ait iyileşme oranları
(Improvement rates of quality criteria in reduced graphene oxide samples synthesized using sodium borohydride in chemical reduction method with loop approach)

	Yanıtlar	RGO-B1 Ref	RGO-B2	RGO-B3	RGO-B4	İyileşme Oranı (RGO- B2)	İyileşme Oranı (RGO- B3)	İyileşme Oranı (RGO- B4)
Döngüsel Yaklaşımda İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi İyileşme Oranları	ID/IG (Raman)	1,45	1,86	1,75	1,88	-% 28,28	-% 20,69	-% 29,66
	Zeta Potansiyeli(mv)	-40,35	-38,1	-38,2	-39,55	-%5,58	-%5,33	-%1,98
	Parçacık Boyutu (PB-nm)	501,5	190,1	203	181,95	% 62,09	% 59,52	% 63,72
	Yüzey Alanı (YA-m ² /g)	24,75	14,64	23,14	8,92	-% 40,85	-% 6,51	-% 63,96
	(BET)							
	C/O (SEM+EDS)	4,66	2,22	2,58	0,53	-%52,36	-%44,64	-%88,63

5. Simgeler (Symbols)

atm	Atmosfer
g	Gram
GO	Grafen oksit
GO-ref	Grafen oksit 1.döngü referans
GO-B1	Grafen oksit 1.döngü
GO-B2	Grafen oksit 2. döngü
GO-B3	Grafen oksit 3. döngü
GO-B4	Grafen oksit 4. döngü
mL	Mililitre
mV	Mili volt
nm	Nano metre
PB	Parçacık boyutu
rGO	İndirgenmiş Grafen oksit
rGO-B1 ref	İndirgenmiş Grafen oksit 1.döngü referans
rGO-B1	İndirgenmiş Grafen oksit 1.döngü referans
rGO-B2	İndirgenmiş Grafen oksit 2.döngü
rGO-B3	İndirgenmiş Grafen oksit 3.döngü
rGO-B4	İndirgenmiş Grafen oksit 4.döngü
YA	Yüzey alanı
ZP	Zeta potansiyeli

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu araştırma Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından finanse edilen Bilimsel Araştırma Projesi (MF081123B33) desteği ile gerçekleştirilmiştir. Yazar Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Yönetim Birimi'ne (ÇAKÜ-BAP) teşekkür eder.

Kaynaklar (References)

- Brodie B. C., On the atomic weight of graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 149, 249-259, 1859.
- Staudenmaier L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 31 (2), 1481-1487, 1898.
- Hummers W. S., Offeman R. E., Preparation of graphitic oxide, Journal of American Chemical Society, 80, 1339, 1958,
- Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M., Improved synthesis of graphene oxide, ACS Nano, 4 (8), 4806-4814, 2010.
- Uğur M., Dissolution kinetics for colemanite ore in propionic acid solutions saturated with pyrite roasting gas, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 43 (7), 2024.
- Chudziak T., Montes-Garcia V., Czepa W., Pakulski D., Musiał A., Valentini C., ... Ciesielski A., A comparative investigation of the chemical reduction of graphene oxide for electrical engineering applications, Nanoscale, 15 (44), 17765-17775, 2023.
- Kütük N., Boran F., Cetinkaya Gürer S. Reduction of Graphene Oxide using purple cabbage extract and investigation of photocatalytic activity by oxidation, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 38 (3), 1331-1343, 2023.
- Zhou A., Yu T., Liang X., Yin S., H₂O₂-free strategy derived from Hummers method for preparing graphene oxide with high oxidation degree, FlatChem, 38, 100487, 2023.
- Okutan M., Electrochemical determination of ascorbic acid with thermally reduced graphene oxide, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (3), 1589-1602, 2020.
- Fidan T., Alyamaç Seydibeyoğlu E., Experimental investigation of thermophysical and rheological properties of water-based nanofluids containing graphene nanoplatelets with different specific surface areas, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 37 (1), 389-398, 2021.
- Karakaş, Z. K., Investigation of the usability of zinc ferrite nanoparticles synthesized by microwave assisted combustion method as photocatalyst for removal of organic dyes from wastewaters, Environmental Research and Technology, 4 (1), 42-52, 2021.
- Korucu H., Multi response optimization of synthesis of boron compounds by Dopting to graphene oxide in the Modified Hummers method, Materials Science and Engineering: B, 311, 117839, 2025.
- Karakaş I. H., Karcioğlu Karakaş Z. The effects of heat treatment temperatures on photocatalytic activity of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by microwave-assisted combustion method, Coloration Technology, 139 (3), 276-293, 2023.
- Zhang X., Zhao K., Wang X., Wang H., Yang W., Liu J., Li D. Surface-enhanced Raman spectroscopy for environmental monitoring using gold clusters anchored on reduced graphene oxide, Science of The Total Environment, 856, 158879, 2023.
- Alsunbul H., Alfawaz Y. F., Alhamdan E. M., Farooq I., Vohra F., Abduljabbar, T. Influence of carbon and graphene oxide nanoparticle on the adhesive properties of dentin bonding polymer: A SEM, EDS, FTIR study, Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 21, 2280800231159238, 2023.
- Guliyeva N. A., Abaszade R. G., Khanmammadova E. A., Azizov, E. M., Synthesis and analysis of nanostructured graphene oxide, Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials, 1, 23-30, 2023.
- Uğur M., Şimşek B., Uygunoğlu T., Kocakerim M. M., Comparison of effectiveness of blending and impregnation applications of dispersed nanoparticles on performance of cementitious composites. Construction and Building Materials, 392, 132009, 2023.
- Baskoro F., Wong C. B., Kumar S. R., Chang C. W., Chen C. H., Chen D. W., Lue S. J., Graphene oxide-cation interaction: Inter-layer spacing and zeta potential changes in response to various salt solutions, Journal of Membrane Science, 554, 253-263, 2018.
- Mohan V. B., Jayaraman, K., Bhattacharyya, D., Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area analysis of different graphene

- materials: a comparison to their structural regularity and electrical properties, *Solid State Communications*, 320, 114004, 2020.
20. Zhang, S., Wang, H., Liu, J., & Bao, C., Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water. *Materials Letters*, 261, 127098, 2020.
 21. Wu K., Li Y., Zhou Q., Hu X., Ouyang S., Integrating FTIR 2D correlation analyses, regular and omics analyses studies on the interaction and algal toxicity mechanisms between graphene oxide and cadmium, *Journal of Hazardous Materials*, 443, 130298, 2023.
 22. Guliyeva, N. A., Abaszade, R. G., Khanmammadova, E. A., Azizov, E. M., Synthesis and analysis of nanostructured graphene oxide, *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 1, 23-30, 2023.
 23. Korucu H. Optimization of Graphene Oxide Synthesis Using Hummers Method, *Gazi University Journal of Science*, 37 (3), 1132-1152, 2024
 24. Abaszade, R. G., Synthesis and analysis of flakes graphene oxide, *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 14 (3), 107-114, 2022.
 25. Korucu, H, B Şimşek, Kocakerim M.M., Karakaş İ.H., Effective reduction of graphene oxide using sulfur dioxide-containing chemical compounds, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 8329-8342, 2019.
 26. Abaszade, R. G., Synthesis and analysis of flakes graphene oxide, *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 14 (3), 107-114, 2022.
 27. Kumuda S., Gandhi, U., Mangalanathan U., Rajanna K., Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide chemically reduced at different time duration, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35 (9), 1-15, 2024.
 28. Liyanage C. D., Kumar H., Perera, I., Abeykoon P. G., Chen F., Joya J. S., ... Adamson D. H., Synthesis of graphene oxide: Effect of sonication during oxidation, *Carbon*, 223, 119047, 2024.
 29. Şimşek B., Uygunoğlu T., Uğur M., Ceran Ö. B., Dilmaç Ö. F., Experimental investigations of aluminum hydroxide nanoparticles on properties of cementitious composites using macro and micro scale tests, *Construction and Building Materials*, 401, 132955, 2023.