

Hummers ve Askorbik Asit ile Kimyasal İndirgenme Metotlarında Döngüsel Yaklaşım

Esra YILMAZ MERTSOY¹, Enes BEKTAŞ², Mohammad Ruhul Amin BHUIYAN³,
Haluk KORUCU^{4*}

^{1,4} Kimya Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Çankırı Karatekin Üniversitesi, Çankırı, Türkiye

² Elektrik ve Elektronik Mühendisliği, Çankırı Karatekin Üniversitesi, Çankırı, Türkiye

³ Elektrik ve Elektronik Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, İslamic Üniversitesi, Kushtia, Bangladeş

¹ esrayilmaz@karatekin.edu.tr, ² enesbektas@karatekin.edu.tr, ³ mrab_eee@iu.ac.bd, ^{4*} halukkorucu@karatekin.edu.tr

(Geliş/Received: 21/11/2023;

Kabul/Accepted: 03/09/2024)

Öz: Grafitten, Hummers metodu ile sentezlenen grafen oksidin ve sonrasında grafen oksitten kimyasal indirgenme metodu ile sentezlenen indirgenmiş grafen oksidin, pek çok kullanım alanlarına sahiptir. Bu çalışmada döngüsel yaklaşım ile grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu hedef ile grafitten, Hummers yöntemi ile grafen oksit ve ardından kimyasal indirgenme metodunda askorbik asit kullanılarak indirgenmiş grafen oksit sentezlenerek birinci döngü tamamlanacaktır. Birinci döngüden sentezlenen indirgenmiş grafen oksit ikinci döngüde grafit yerine Hummers yönteminde kullanılarak döngüsel yaklaşım hedeflenmiştir. Döngü prosesi ile dört farklı grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örnekleri elde edilmiştir. Sentezlenen her bir döngüye ait grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerinde, FTIR, RAMAN, BET, ZETA-SİZER ve SEM-EDS analizleri ile döngüsel yaklaşımda grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Döngüsel yaklaşım ile grafen oksit örneklerinde oksidasyon derecelerinin artması ile yapıdaki kusurlu bölgelerinin arttığı, indirgenmiş grafen oksit örneklerinde ise oksidasyon derecelerinin azalması ile yapıdaki kusurlu bölgelerinin azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Grafen oksit, hummers yöntemi, askorbik asit, kimyasal indirgeme, döngü metodu.

The Cyclical Approach in Chemical Reduction Methods Using Hummers and Ascorbic Acid

Abstract: Graphene oxide synthesized from graphite by the Hummers method and then reduced graphene oxide synthesized from graphene oxide by the chemical reduction method have many uses. In this study, the cyclic approach was used to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. With this goal, the first cycle will be completed by synthesizing graphene oxide from graphite using the Hummers method and then reducing graphene oxide using ascorbic acid in the chemical reduction method. The cyclic approach aimed to use the reduced graphene oxide synthesized from the first cycle in the Hummers method instead of graphite in the second cycle. Four different graphene oxide and reduced graphene oxide samples were obtained by the loop process. Graphene oxide and reduced graphene oxide samples belonging to each synthesized cycle were characterized by FTIR, RAMAN, BET, ZETA-SIZER, and SEM-EDS analyses, and graphene oxide and reduced graphene oxide samples were characterized by a cyclic approach. With the cyclic approach, it was found that the defective regions in the structure increased with the increase of oxidation degrees in graphene oxide samples, and the faulty areas of the structure decreased with the decrease of oxidation degrees in reduced graphene oxide samples.

Key words: Graphene oxide, hummers method, ascorbic acid, chemical reduction, cycle method.

1. Giriş

Grafen temelli malzemeler son yıllarda bilim insanlarının büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Bunda grafenin yüksek yüzey/hacim oranı, üstün iletkenlik özelliği ve yüksek mekanik dayanım gibi bazı üstün özellikleri etkili olmaktadır [1]. Bu özellikleri sayesinde grafen temelli malzemeler biyosensörler [2], yakıt hücreleri [3] enerji depolama [4], entegre devreler [5], biyomedikal uygulamalar [6] ve ağır metal giderimi ile atık su yönetimi [7,8] gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar.

Grafen oksit (GO), grafitin oksitleyici bir madde varlığında derişik asit içerisine eklenmesi ile elde edilir. Kimyasal oksidasyon yöntemleri arasında Brodie, Staudenmaier, Hummers ve Modifiye Hummers-Tour gibi metotlar yer almaktadır [9]. Hummers ve Offeman grafitin potasyum permanganat ve derişik sülfürik asit ile reaksiyonuna dayanan sentez yöntemi geliştirdiler [10]. Marcano ve arkadaşları çalışmalarında Hummers yönteminde toksik gazlara neden olan sodyum nitrat yerine fosforik asit kullanmıştır [11]. Grafen sentezi için mekanik ve termal eksfoliasyon yöntemi, kimyasal buhar birikim yöntemleri (CVD) [12] elektroliz ve foto kataliz

* Sorumlu yazar: halukkorucu@karatekin.edu.tr Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0001-5217-5425, ² 0000-0002-8380-4519 ³ 0000-0001-7335-4158, ^{4*} 0000-0001-6763-3249

gibi yöntemler olmakla beraber bu yöntemler maliyet ve üretim kapasitesi açısından düşünüldüğünde sanayi ölçekli üretimler için uygulanabilir değildir. Kimyasal indirgenme yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezinde ise, maliyet ve sanayi ölçekli prosesler için uygulanabilirlik yönünden düşünüldüğünde, en avantajlı grafene yakın sentez yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır [13]. Literatürde grafen oksidin kimyasal olarak indirgenmesinde hidrazin ve sodyum bor hidrür yaygın olarak kullanılan çalışmalar mevcuttur. Ancak bu kimyasallar toksik etkilere sahip ve sanayi ölçekli kullanım için özel güvenlik önlemlerinin alınması gerekmektedir. Bu sebeple GO'nun kimyasal indirgenme metodu ile rGO'ya dönüştürmek için daha çevre dostu özellikte ve toksik etkileri olmayan bir indirgeyici madde arayışına girilmiştir. L-Askorbik asit (L-AA) indirgeme kabiliyetine yüksek ve çevre dostu proses özelliğinden dolayı GO'nun kimyasal olarak indirgenmesinde kullanılarak, rGO sentezinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [13-14].

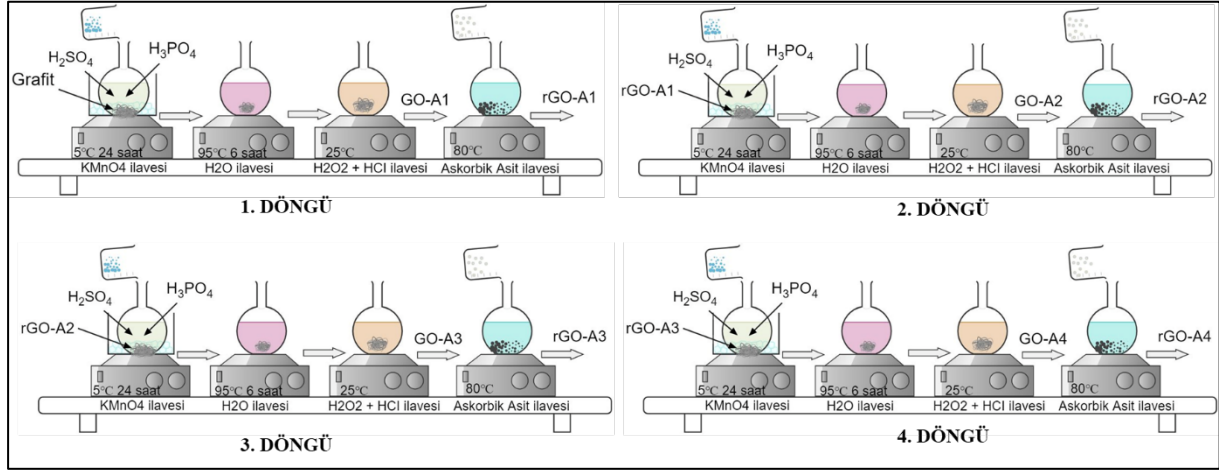
Bu çalışmada, Hummers metodu ile GO sentezi ve kimyasal indirgenme metodunda askorbik asit kullanılarak rGO sentezi üzerindeki döngüsel yaklaşımın etkilerinin analiz edilmesi hedeflenmiştir. Döngüsel yaklaşımda GO ve rGO örneklerinin döngü içerisinde tekrardan oksidasyon ve kimyasal indirgenme işlemine tabi tutularak sentezlenen döngüsel, GO ve rGO örneklerinde farklılıkların belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu hedefle FTIR analizi ile yapı karakterizasyonu, Raman analizindeki D piki yoğunluğunun G piki yoğunluğuna oranı (ID/IG), BET yöntemi ile yüzey alanı ölçümü (YA-m²/g), ZETA-NANO ile ortalama parçacık boyutu (PB-nm) ve zeta potansiteli (ZP-mv), SEM-EDS analizinden elde edilen verilere göre karbonun oksijene atomik oranı (C/O) incelenerek, döngüsel yaklaşımda GO ile rGO örneklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Döngüsel yaklaşımda, Hummers ve kimyasal indirgenme metodunda ilk sentez birinci döngüler referans alınarak, her iki yöntem için iyileşme oranları belirlenmiştir. Bu çalışmada literatürdeki çalışmalardan farkı döngüsel yaklaşımın GO ve rGO üzerindeki etkilerinin analiz edilmesi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

İyileştirilmiş Hummers Yöntemi ile GO sentezi ve sentezlenen GO'dan kimyasal indirgeme metodu ile rGO sentezi için ortofosforik asit (Merck, >%85), sülfürik asit (Merck, >%99), potasyum permanganat (Sigma, >%99), hidrojen peroksit (Merck, >%30), hidroklorik asit (Sigma, >%37), L-Askorbik asit (Sigma, >%99) gibi analitik saflıkta kimyasalların kullanımı tercih edilmiştir.

2.1 Döngü metodu ile Hummers metodu uygulanarak GO ve kimyasal indirgenme metodunda askorbik asit varlığında rGO sentezi

Döngüsel yaklaşım ile amaç, döngüsel yaklaşımın sentezlenen GO ve rGO örnekleri üzerindeki etkileri karakterize etmektir. Bu hedefle döngüsel yaklaşımda, ilk olarak Hummers metodu kullanılarak GO sentezlenmiştir. Bunun için ilk olarak 30 g grafit çift cidarlı cam reaktöre alınmış ardından 300 mL sülfürik asit 30 mL fosforik asit ve son olarak 60 g potasyum permanganat reaksiyon ortamına yavaş yavaş eklenerek 5 °C'de 24 saat boyunca reaksiyon devam etmiştir. Reaksiyon sıcaklığı kademeli olarak önce 35 °C'ye ve sonra 95 °C'ye çıkartılarak üzerine 100 mL saf su ilave edilmiş ve 6 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyonun sonunda %3'lük 100 mL hidrojen peroksit ilave edilerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Metal iyonlarını uzaklaştırmak için %3'lük 100 mL hidroklorik asit çözeltisi ile yıkama işlemi yapılmıştır. Son olarak elde edilen örnek pH 3-4 arasında kadar saf su ile dekantasyon işlemi ile yıkanmış ardından santrifüj işlemi yapılarak 50 °C'de atmosferik etüvde kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonunda yaklaşık 45 g GO sentezlenmiştir. Sentezlenen grafen oksit, GO-A1 olarak isimlendirilmiştir. İndirgenmiş GO sentezi için askorbik asit döngüleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen grafen oksit (GO-A1) 20 g alınarak üzerine 150 mL saf su eklenip sıcaklık 80 °C'ye çıkarılmıştır. 80 °C'de iken üzerine 40 g askorbik asit eklenmiştir. Reaksiyon 80 °C'de 24 saat süre deney gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda karışım yıkanmış ve pH 7 ulaşıncaya önce aseton sonra etil alkol ile santrifüj ile yıkama yapılarak vakumlu etüvde kurutulmuştur. Kurutulan rGO örnekleri rGO-A1 olarak kodlanmıştır. Birinci döngüden elde edilen rGO-A1 örneği grafit yerine kullanılarak aynı metot ve karışım oranlarında ikinci döngüye başlanmış ve döngüsel GO sentezi gerçekleştirilmiştir. Buradan elde edilen GO, ikinci döngü GO-A2 olarak kodlanmıştır. Sentezlenen ikinci döngü grafen oksit aynı şartlarda indirgenmiş ve bu malzeme ikinci döngü indirgenmiş grafen oksit rGO-A2 olarak kodlanmıştır. Toplamda 4 döngü tekrar edilmiştir ve sentezlenen GO ve rGO örnekleri sırasıyla GO-A3, rGO-A3, GO-A4 ve rGO-A4 olarak isimlendirilmiştir. Gerçekleştirilen dört döngü için, sentezlenen döngüsel, GO ve rGO örneklerinde, yöntemlere ait kimyasal karışım oranları eşit alınmıştır. Şekil 1'de döngü metodu ile sentezlenen GO ve rGO örneklerine ait yaklaşım şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1 Döngü metodu ile GO ve rGO sentezinin şematik gösterimi.

2.2. Malzemelerin karakterizasyonu için grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit için belirlenen kalite karakteristikleri

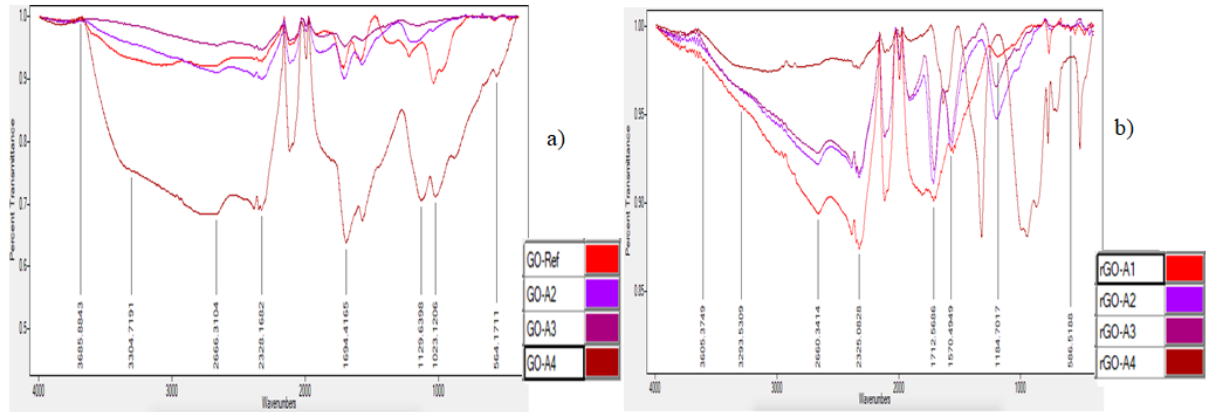
Çalışmada sentezlenen döngüsel grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerin karakterizasyonu için, fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR-ATR analizleri Bruker Tensör 2 ile cihaza bağlı ATR ünitesi ile 400 – 4000 nm dalga boyları arasında tarama gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı analizleri Quantachrome Nova LX4 Touch ile sıvı azot ortamında, fiziksel adsorpsiyon yönteminde, BET metoduna göre yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyeli ve parçacık boyut dağılımı analizleri pH=6,5'ta 0,01 g örnek 100 mL saf su ile dispersiyon edilerek, Malvern Nano-ZS ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. SEM-EDS analizleri Carl Zeiss-Sigma 300 VP ile 1000 kat büyütme ile vakum altında elementel yüzey analizi yapabilen 129 keV EDS dedektör ile gerçekleştirilmiştir. Yukarıdaki tüm analizler Çankırı Karatekin Üniversitesi ÇANKAM Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. RAMAN spektroskopisi Renishaw-In Via Qontor ile 0,5 mW ve 514,5 nm lazer çıkış gücü kullanılarak gerçekleştirildi. Raman analizleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezi için belirli kalite karakteristikleri seçilmiş, seçilen bu kriterlerin sonuçları üzerinden optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. İlk kalite kriteri Raman analizindeki 1350 cm^{-1} 'de I_D piki ve 1590 cm^{-1} 'de I_G piki üzerinedir. I_D/I_G pikinin oranındaki artış düzensizlikteki artışa dolayısı ile tabaka sayısında azalmaya gösterge kabul edilmektedir. Dolayısı ile grafen oksit sentezi için I_D/I_G pikinin şiddeti yapıdaki kusurun az olması istendiğinden dolayı düşük olması istenir. İndirgenmiş grafen oksit sentezi için I_D/I_G oranı tabaka sayısının az olması ve indirgenme şiddetinin fazla olması istendiği için yüksek olması istenir. İkinci kalite kriteri Taramalı Elektron Mikroskopisi – Enerji Dispersif Spectrometry (SEM-EDS) ile belirlenebilen karbonun oksijene atomik oranı (C/O) oksidasyon derecesi açısından seçilmiştir. Grafen oksit için oksidasyon kuvvetli olması istendiği için bu oran düşük olması istenirken, indirgenmiş grafen oksit için indirgenmenin yüksek olması istendiği için bu değer yüksek olması istenir. Üçüncü ve dördüncü kalite kriteri ölçümü Zeta potansiyeli ve Parçacık boyut dağılım ölçümleri ile yapılmıştır. Bu ölçümlerde dispersiyonlarında stabilitenin iyileştirilmesi amacıyla Zeta potansiyeli (mV) küçük değer olması ve sentezlenen örneklerin nano formda olabilmesi için parçacık boyut dağılımlarının küçük olması hedeflenir. Beşinci kalite kriteri olarak BET cihazı ile GO ait yüzey alanı (m^2/g) ölçümü yapılmıştır. GO ve rGO ait yapılan yüzey alanı ölçümü, gözenekli bir yapı hedeflenmesinden dolayı yüksek olması istenir. Tablo 1'de grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit ait incelenen kalite kriterleri ait bilgileri verilmiştir. Döngüsel yaklaşımda Tablo 1'de hedef değerler göz önüne alınarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

Tablo 1. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite ait kalite kriterleri.

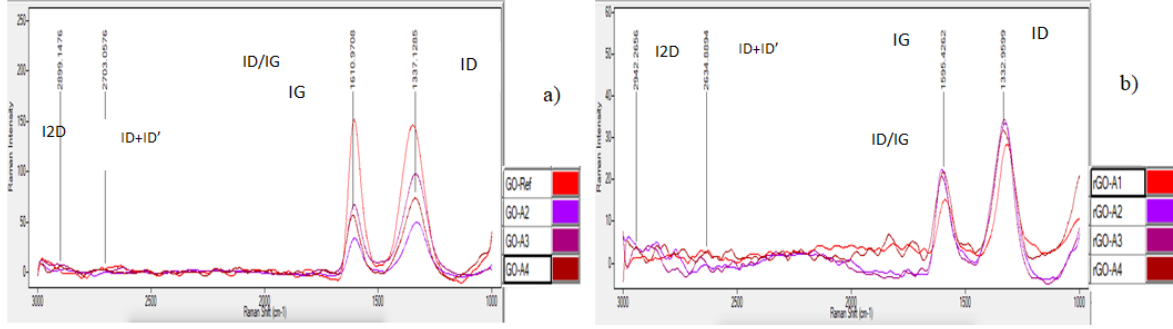
Kalite Kriterleri	Sembol	Açıklama	Bilgi	GO için Hedef	rGO için Hedef
1	I_D/I_G	D Pikinin-G Pikinin Şiddetine Oranı	Yapıdaki Kusur	En Büyük En İyi	En Küçük En İyi
2	ZP	Zeta Potansiyeli	Dispersiyon	En Küçük En İyi	En Küçük En İyi
3	PB	Parçacık boyut dağılımı	Nano özelliği	En Küçük En İyi	En Küçük En İyi
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

3. Deneysel Sonuçlar

Sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait FTIR-ATR spektroskopisine ait sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2’de FTIR-ATR analizi deseninde görüldüğü üzere sentezlenen grafen oksit örneklerinde grafitin yapısına ait olmayan C=O titreşim piki 1721 cm^{-1} ’de O-H gruplarının titreşim ve deformasyon pikleri 3391 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} de, C-O gerilme titreşim piki 1221 cm^{-1} , C-O gerilim piki 1046 cm^{-1} de ve C=C gerilim piki $1680\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlenmiştir [15]. FTIR analiz sonuçları göstermiştir ki, oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı ile döngüsel yaklaşımda grafen oksit sentezinin başarılı olduğuna işaret etmektedir. Şekil 2 incelendiğinde ilk olarak Hummers metodu ile grafitten sentezlenen grafen oksite ait piklerin, döngüsel yaklaşım ile sentezlenen grafen oksit örneklerinde daha baskın olduğu görülmektedir. Buda oksidasyon performansının döngüsel yaklaşım ile sentezlenen grafen oksit örneklerinde daha iyi olduğu söylenebilir. Döngüsel yaklaşım ile kimyasal indirgenme metodu ile indirgenmiş grafen oksit sentezine ait pikler incelendiğinde özellikle 2. döngüden sonra pik şiddetlerinde artış görülmüştür. Buda indirgenme performansının döngüsel yaklaşımda olumsuz etki göstererek, yapıdaki fonksiyonel grupların uzaklaştırılmadığını göstermektedir. Şekil 3’de sentezlenen grafen oksit örneklerine ait RAMAN taramaları verilmiştir. Grafen oksitlerin başarılı bir şekilde sentezlenebildiklerini göstermekle beraber Grafen oksidin RAMAN deseninde 1350 cm^{-1} ’de yaklaşık I_D piki, 1590 cm^{-1} ’de yaklaşık I_G piki, göstermektedir. Sentezlenen döngüsel grafen oksitlerin Raman analizi desenlerindeki I_G pikleri 1590 cm^{-1} ’den daha büyük dalga boylarına kaymış gözükmektedir. Bu durum sentezlenen grafen oksit örneklerinin çok tabakalı yapıda olduklarına göstermektedir. Grafen oksit örneklerine göre indirgenmiş grafen oksit örneklerinde I_D ve I_G piklerinin I_D/I_G oranında artış gözlenmiştir. Bu indirgenmiş grafen oksit örneklerinin düzensizliğindeki artışa dolayısıyla tabaka sayısında azalmaya işaret etmektedir [16].

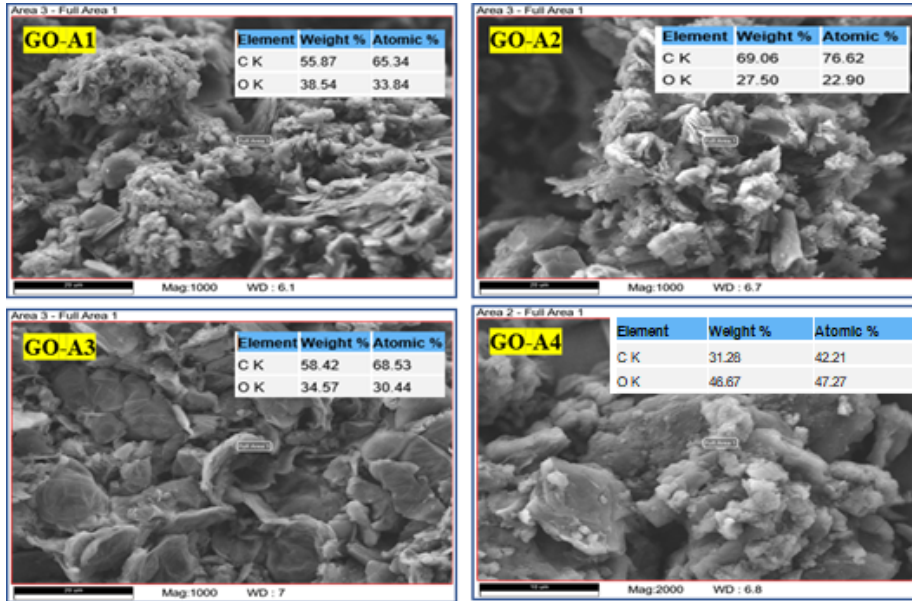


Şekil 2. Döngüsel yaklaşım ile sentezlenen a) grafen oksit ve b) indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait FTIR grafikleri.

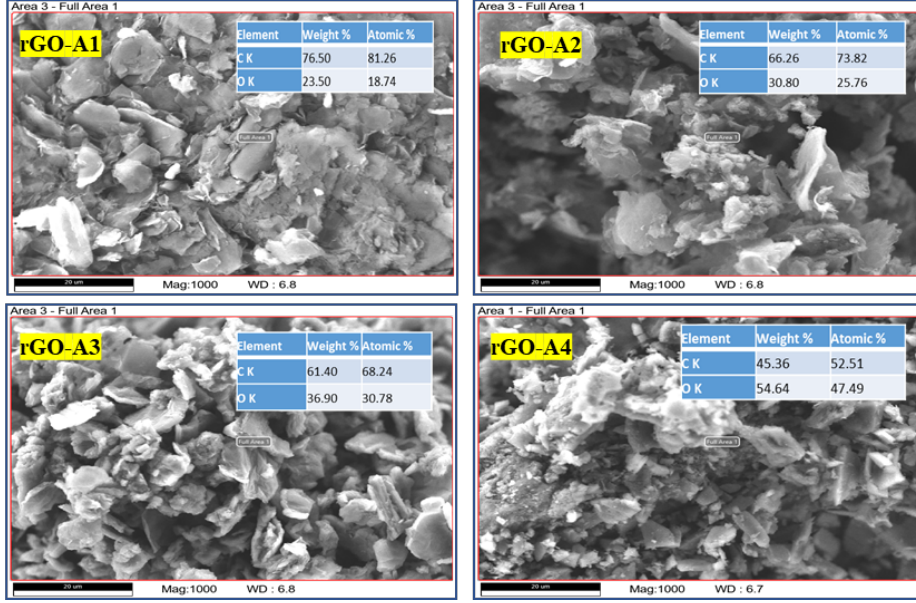


Şekil 3. Sentezlenen a) grafen oksit ve b) indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait Raman grafikleri.

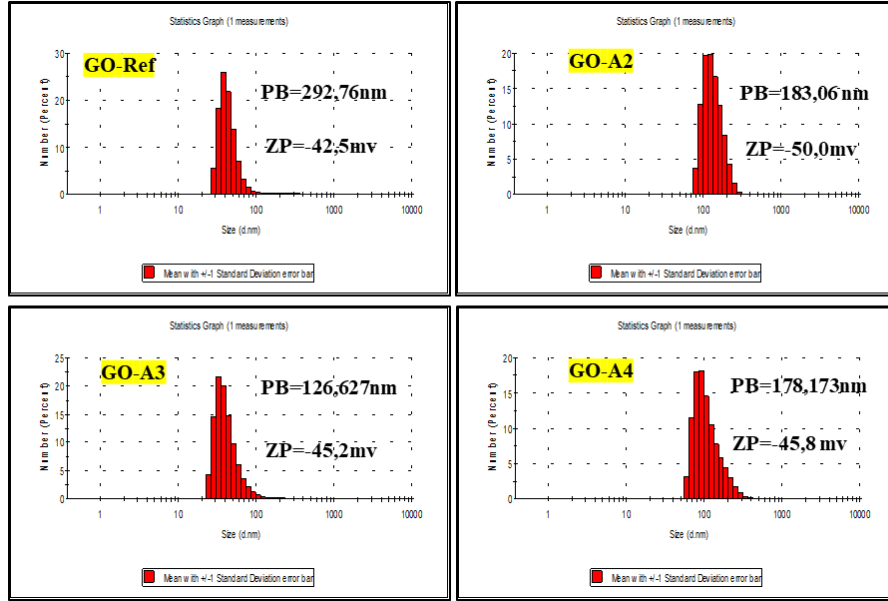
Şekil 4'te sentezlenen grafen oksit örneklerine ait SEM+EDS görüntüleri ve taramaları verilmiştir. SEM görüntüleri düzgün grafit yapısının tabakalar halinde kıvrımların oluştuğunu bu kıvrımların oluşmasının sebebi grafen oksidin oluşumu sırasında ortaya çıkan oksijen içeren fonksiyonel gruplardan ve bunun sonucu oluşan yapısal kusurlardan kaynaklandığı söylenebilir. SEM görüntülerine ilave olarak doğal grafitin ve sentezlenen grafen oksidin EDS spektrumları incelendiğinde yapıdaki kimyasal değişim takip edilebilir. Döngüsel yaklaşım ile grafen oksit sentezinde döngüler sayısı arttıkça C/O oranları düşüş gözlenmiştir. Buda yapıya bağlanan oksijen içerikli fonksiyonel grupların varlığını ve dolayısı ile oksidasyon verimini artırdığını göstermektedir. Şekil 5'te indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait SEM+EDS görüntüleri ve taramaları verilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit sentezinde C:O oranının artış, karbonla tek bağ yapan fonksiyonel grupların miktarının azalmasına bağlanabilir. Bu sonuçlar göstermektedir ki C:O oranının artma kimyasal indirgeme metodu ile indirgenmiş grafen oksit sentezinin başarılı olduğunun bir göstergesi kabul edilir [16]. Döngüsel yaklaşımdaki hedefimiz döngüler arasında indirgenmiş grafen oksidin yapısındaki fonksiyonel grupların yapıdan ayrılmasını sağlayarak C/O oranını artırabilmektir. Ancak kullanılan kimyasalların etkisi ve ürünlerdeki safsızlıkların giderilememesi gibi etkiler sebebiyle döngüler arasında indirgeme performansı olumsuz bir şekilde etkilenmiş ve döngü sayısı arttıkça C/O oranlarında beklenen artış gözlenememiştir. Şekil 6 ve Şekil 7'de ZETA Potansiyeli ve Parçacık Boyutu dağılım analizleri sonuçları verilmiştir. Döngüsel yaklaşımdaki grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite ait olan Zeta potansiyeli sonuçları -36,6 ile -63,8 mV arasında değerler elde edilmiştir. Bu sonuçlar grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerinin dispersiyon özelliklerini karşıladığını göstermektedir [17]. Parçacık boyutu sonuçları ise 270,880-694,514 nm arasında elde edilmiştir. Parçacık boyut dağılımı grafikleri detaylı incelediğinde örneklerin nano partiküller içeren yapılar ihtiva ettiği görülmektedir.



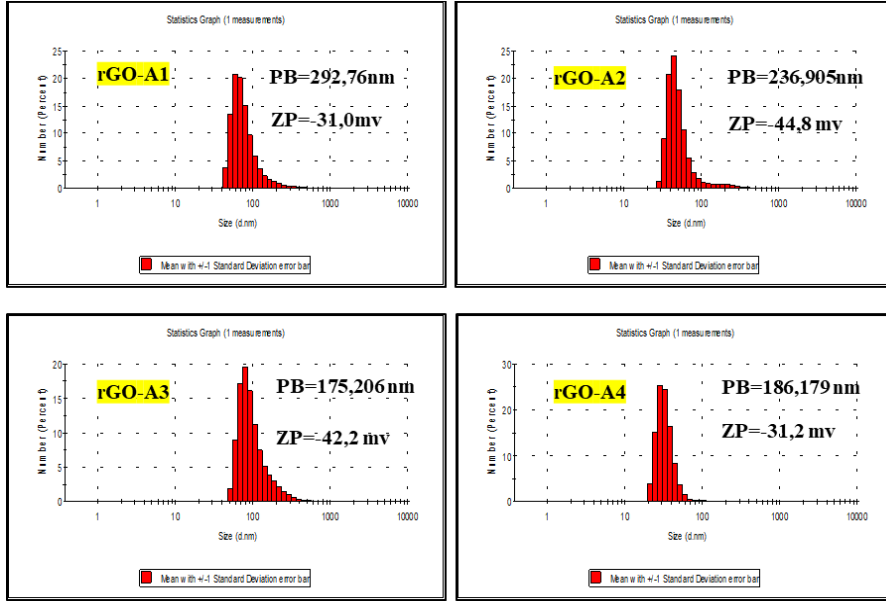
Şekil 4. Grafen oksit örneklerine ait SEM+EDS görüntüleri ve sonuçları.



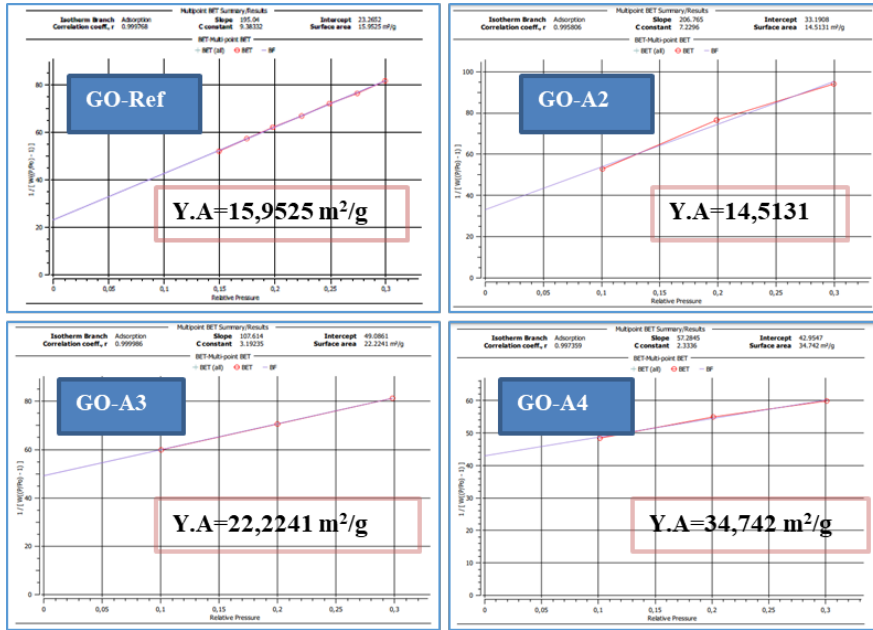
Şekil 5. İndirgenmiş grafen oksit örneklerine ait SEM+EDS görüntüleri ve sonuçları.



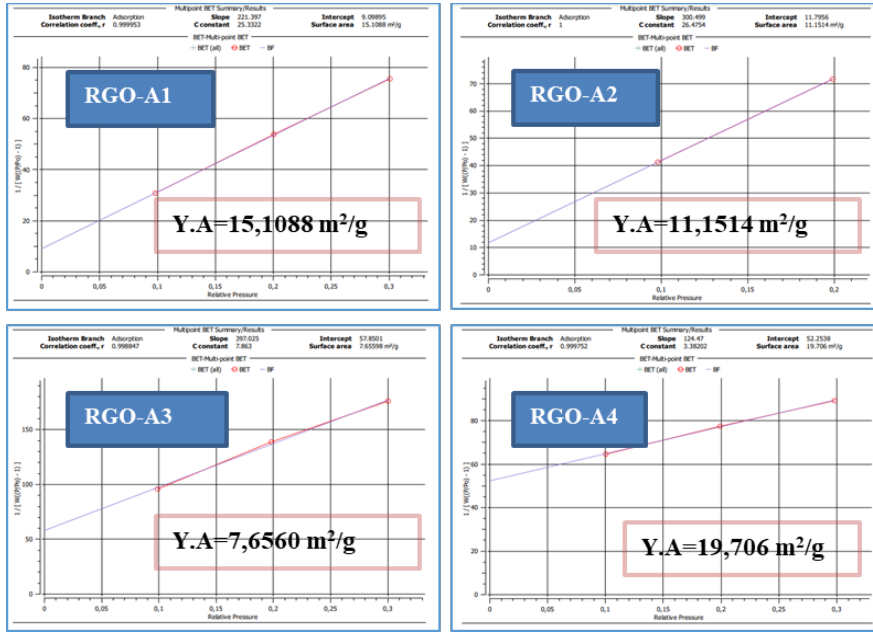
Şekil 6. Grafen oksit örneklerine ait Zeta potansiyeli ve ortalama parçacık boyutu analiz sonuçları.



Şekil 7. İndirgenmiş grafen oksit örneklerine ait Zeta potansiyeli ve ortalama parçacık boyutu analiz sonuçları.



Şekil 8. Döngüsel yaklaşım ile askorbik asit kullanılarak sentezlenen grafen oksit örneklerine ait BET yüzey alanı sonuçları.



Şekil 9. Döngüsel yaklaşım ile askorbik asit kullanılarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait BET yüzey alanı sonuçları.

Şekil 8’de Hummers yöntemi ile döngüsel grafen oksit sentezine ait BET yüzey alanı sonuçları verilmiştir. Hummers yöntemi ile döngüsel grafen oksit sentezi yaklaşımında bet yüzey alanı ölçümlerinde döngü sayısı arttıkça yüzey alanı değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Şekil 9’da askorbik asit döngüsünden sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait BET yüzey alanı sonuçları verilmiştir. Döngüsel indirgenmiş grafen oksit sentezi yaklaşımında bet yüzey alanı ölçümlerinde döngü sayısı arttıkça yüzey alanı değerlerinde bir düşüş gözlenmiştir. Döngüsel yaklaşımda indirgenme veriminin düşük olması sebebiyle yüzey alanı değerlerinde beklenen artış gözlemlenmemiştir.

Tablo 2’de sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait kalite kriterlerine ait elde edilen sayısal sonuçlar verilmiştir.

Tablo 2. Döngüsel yaklaşım ile sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerinin kalite kriterlerine ait sayısal sonuçlar.

Deney No	I _D /I _G (Raman)	Zeta Potansiyeli (ZETA-mv)		Parçacık Boyutu (ZETA-nm)		Yüzey Alanı (YA, nm) (BET)	C/O (SEM+EDS)	
		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-A2	1,47	-50	-49,3	223,1	223,2	14,51	3,35	2,90
GO-A3	1,45	-45,2	-45,5	150,1	162,2	22,22	2,25	2,11
GO-A4	1,30	-45,1	-45,8	178,3	178,2	34,74	0,89	0,85
RGO-A1	1,87	-30	-30,5	184,2	158	15,11	5,09	4,57
RGO-A2	1,49	-45,1	-45,8	236,9	220,1	11,15	2,96	2,39
RGO-A3	1,65	-42,2	-44,1	175,2	176,2	7,66	2,58	2,22
RGO-A4	1,44	-31,2	-31,3	186,2	199,9	19,71	1,10	1,11

Çalışmanın bu kısmında döngüsel yaklaşım ile sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit deneylerine ait iyileşme oranları ele alınmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde döngüsel yaklaşımda bazı sonuçlarda pozitif bir iyileşme olurken bazı sonuçlarda ise negatif bir iyileşme oranı bulunmuştur. Tablo 3’de sentezlenen grafen oksit örneklerine ait döngüye başlarken Hummers metodu ile sentezlenen GO-A1 örneği referans kabul (GO-Ref) edilerek iyileşme oranları hesaplanmıştır.

Tablo 3. Sentezlenen grafen oksit örneklerinin GO-A1 (GO-Ref) örneğine göre hesaplanan iyileşme oranları.

	Yanıtlar	GO-Ref (GO-A1 [*])	*GO-A2	GO-A3	GO-A4	^b Optimum İyileşme Oranı (2)(%)	Optimum İyileşme Oranı (3)(%)	Optimum İyileşme Oranı (4)(%)
Grafen Oksit Döngüsü İyileşme Oranları	ID/IG (Raman)	0,96	1,47	1,45	1,30	-% 53,13	-% 51,04	-% 35,42
	Zeta Potansiyeli(mv)	-43,25	-49,65	-45,35	-45,45	%14,80	%4,86	%5,09
	Parçacık Boyutu (PB-nm)	285,05	223,15	156,15	178,25	% 21,72^b	% 45,22	% 37,47
	Yüzey Alanı (YA- m ² /g) (BET)	15,95	14,51	22,22	34,74	-% 9,03	% 39,31	% 117,81
	C/O (SEM+EDAX)	1,97	3,13	2,18	0,87	-%58,89	-%10,66	%55,84
[*] GO-A1 göre % iyileşme oranlarının kalite kriterleri için hesaplanması Yüzde değişim = ((Yeni değer/Eski değer)-1)*100 ^b -((223,15/285,05)-1)*100 =21,72								

Tablo 3'te döngü metodu ile grafen oksit sentezinde yapıdaki kusur oranı artmış ancak ikinci döngüden sonra yapıdaki kusur oranı sabit kalmış ve düşme eğilimi göstermiştir. Yapıya bağlanan fonksiyonel gruplar döngüler arasında çok bir farklılık olmasa da son döngüde ise diğer döngülerden farklılık olmuş ve C/O oranında büyük bir düşüş gözlenmiştir. Zeta potansiyeli değerlerinde ise döngüler arasında büyük bir fark görülmemiştir. Parçacık boyutu ve yüzey alanı değerlerinde ise döngüler arasında kısmen iyileşme gözlenmiştir.

Tablo 4'te askorbik asit döngüsü ile sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerine ait döngüye başlarken rGO-A1 örneği referans alınarak iyileşme oranları hesaplanmıştır.

Tablo 4. Askorbik asit döngüsünde sentezlenen indirgenmiş grafen oksit örneklerinin rGO-A1 örneğine göre hesaplanan iyileşme oranları.

	Yanıtlar	rGO-A1 Ref	rGO-A2	rGO-A3	rGO-A4	Optimum İyileşme Oranı (1)(%)	Optimum İyileşme Oranı (2)(%)	Optimum İyileşme Oranı (3)(%)
İndirgenmiş Grafen Oksit Döngüsü İyileşme Oranları	Id/IG(Raman)	1,87	1,49	1,65	1,44	% 20,32	% 11,76	% 22,99
	Zeta Potansiyeli(mv)	-30,25	-45,45	-43,15	-31,25	% 50,25	%42,64	% 3,31
	Parçacık Boyutu (PB-nm)	171,1	228,5	175,7	193,05	-% 33,55	-% 2,69	-% 12,83
	Yüzey Alanı (YA-m ² /g) (BET)	15,11	11,15	7,66	19,71	-% 26,21	-% 49,31	% 30,44
	C/O (SEM+EDAX)	4,83	2,68	2,40	1,11	-% 44,51	-%50,31	-%77,02

Tablo 4'te döngüsel indirgenmiş grafen oksit sentezinde D/G oranında düşüş gerçekleşirken, ikinci döngü itibarıyla C/O oranında artış beklenirken bir düşüş gözlenmiştir. Yüzey alanı, Zeta potansiyeli ve parçacık boyutu değerlerinde ise döngüler arasında dikkate değer bir fark gerçekleşmemiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada önceki kısımlarda da belirtildiği üzere döngüsel yaklaşım ile Hummers metodu ile grafen oksit ve kimyasal indirgenme metodu ile indirgenmiş grafen oksit sentezine odaklanılmıştır. İndirgenme kısmında çevre dostu yeşil indirgeyicilerden askorbik asit kullanılmış olup toplamda 4 döngü ile grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezlenmiş ve döngülerin malzeme yapısına etkisi araştırılmıştır. Döngüsel yaklaşımda grafen oksit döngüsünde Zeta Potansiyeli, Parçacık boyut dağılımı ve yüzey alanı değerleri üzerinde olumlu etki gösterirken, kuvvetli oksidasyon neticesinde D/G değerinde artma gerçekleşmiş, C/O değerlerinde ise dikkate değer bir düşüş gözlenmiştir. Döngüsel yaklaşım grafen oksit sentezi üzerinde referans şartlarda ve mevcut literatürde çalışmalarına göre olumlu etki göstererek grafen oksidin özelliklerini iyileştirdiği gözlenmiştir. İndirgenmiş grafen oksit döngüsünde, döngüler arasında D/G değerlerinde ve Zeta Potansiyeli değerlerinde iyileşme görülmüştür.

Parçacık boyutu değerlerinde etkili bir değişim gözlenmemiştir. Döngüsel yaklaşım ile sentezlenen grafen oksit örneklerinde yapıdaki fonksiyonel grupların oluşturduğu bağlar kuvvetli olması sebebiyle, döngüsel yaklaşımda kimyasal indirgenme verimini olumsuz etkileyerek, C/O oranlarında beklenen artış gözlemlenmemiş, referans şartlardaki koşullara göre olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir.

Teşekkür

Bu araştırma Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından finanse edilen Bilimsel Araştırma Projesi (MF081123B33) desteği ile gerçekleştirilmiştir. Yazarlar Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Yönetim Birimi'ne (ÇAKÜ-BAP) teşekkür eder. H.K., fikir sahibi, deneyleri gerçekleştirdi. E.Y.M., H.K. E.B. ve M.R.A.B. sonuçları yorumladı, E.Y.M ve E.B. düzeltmeleri gerçekleştirdi, E.Y.M. ve H.K. makaleyi yazdı.

Kaynaklar

- [1] Zhu K, Wen C, Aljarb AA, Xue F, Xu X, Tung V, Zhang X, Alshareef H N, Lanza M. The development of integrated circuits based on two-dimensional materials. *Nat Electron* 2021;4:775–785.
- [2] Bai, Y, Xu, T, & Zhang, X. Graphene-based biosensors for detection of biomarkers. *Micromachines*, 2020; 11(1):60-79.
- [3] Su H, Hu YH. Recent advances in graphene-based materials for fuel cell applications. *Energy Sci Eng* 2021;9:958–983.
- [4] Jia Y, Zhang J, Kong D, Zhang C, Han D, Han J, et al. Practical Graphene Technologies for Electrochemical Energy Storage. *Adv Funct. Mater.* 2022;32:1–17.
- [5] Chen Z, Narita A, Müllen K. Graphene Nanoribbons: On-Surface Synthesis and Integration into Electronic Devices *Adv Mater* 2020;32:1–26.
- [6] Song S, Shen H, Wang Y, Chu X, Xie J, Zhou N, Shen J. Biomedical application of graphene: From drug delivery, tumor therapy, to theranostics. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2020;185:110596.
- [7] Madenli Ö, Deveci Eu, Gönen Ç. Ağır Metal Gideriminde Grafen Uygulamaları Adsorpsiyon Teknolojisi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi* 2021;33:151–9.
- [8] Bhol P, Yadav S, Altaee A, Saxena M, Misra PK, Samal AK. Graphene-Based Membranes for Water and Wastewater Treatment: A Review. *ACS Appl Nano Mater* 2021;4:3274–93.
- [9] Al-Gaashani, R, Najjar, A, Zakaria, Y, Mansour, S, & Atieh, M. A. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, 2019;45(11), 14439-14448.
- [10] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 1958;80:1339.
- [11] Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 2010;4:4806–14.
- [12] Wang, JB, Ren, Z, Hou, Y, Yan, XL, Liu, P Z, Zhang, H, & Guo, J J. A review of graphene synthesis at low temperatures by CVD methods. *New Carbon Materials*, 2020;35(3):193-208.
- [13] Korucu, H. Evaluation of the performance on reduced graphene oxide synthesized using ascorbic acid and sodium borohydride: Experimental design-based multi-response optimization application. *Journal of Molecular Structure*, 2022;1268: 133715.
- [14] Palomba, M, Carotenuto, G, & Longo, A. A brief review: the use of L-ascorbic acid as a green reducing agent of graphene oxide. *Materials*, 2022; 15(18):6456.
- [15] Trikkaliotis, D G, Christoforidis, A K, Mitropoulos, A C, & Kyzas, G Z. Graphene oxide synthesis, properties and characterization techniques: a comprehensive review. *ChemEngineering*, 2021; 5(3):64
- [16] Wu, J B, Lin, M L, Cong, X, Liu, H N, & Tan, P H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 2018;47(5), 1822-1873.
- [17] Chen, X, Qu, Z, Liu, Z, & Ren, G. Mechanism of oxidization of graphite to graphene oxide by the hummers method. *ACS omega*, 2022;7(27), 23503-23510.