



**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU**

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT' İN YEŞİL SENTEZİ İÇİN
OPTİMUM PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ**

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Dr. Öğr. Üyesi Meryem GÖKTAŞ
PROJE NO: 2017-02.BŞEÜ.11-01

ARAŞTIRMACILAR: Dr. Öğr. Üyesi Ferda MİNDİVAN

DANIŞMAN: Prof. Dr. Harun MİNDİVAN

BAŞLAMA TARİHİ: 15.03.2018

BİTİŞ TARİHİ: 15.03.2019

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2019**

ÖZET

Grafen oksit' in (GO) kimyasal indirgenme reaksiyonu, ticari uygulamalarda grafenin düşük fiyatı ve büyük çaplı üretimi için etkili ve umut vadeden bir metoddur. Bu çalışmada, indirgeme elemanı olarak seçilen C vitamini ile indirgenmiş grafen oksit (RGO) sentezlenmiştir. RGO' nun yapısal ve termal özellikleri üzerine optimum parametrelerin (C vitamini miktarı, pH, sonikasyon tipi) etkisi incelenmiştir. Örnekler üç farklı C vitamini miktarında (GO/C vitamini molar oranları =1, 1.5, 2), iki farklı pH değerinde (pH= \sim 9 ve pH= \sim 10) ve iki farklı sonikasyon tipi (ultrasonik banyo ve ultrasonik prob) kullanılarak hazırlanmıştır. Sonuç olarak, bütün RGO örneklerinin yapısal özelliklerinin birbirine benzer olduğu görülmüştür. Ancak, pH \sim 10' da ve ultrasonik prob kullanılarak sentezlenen RGO örneği ortalama C vitamini değerinde en yüksek termal özelliklere sahip olmuştur. Bu çalışmanın sonuçlarına göre; zararlı indirgeyicilerin yerine, C vitamini çevreci uygulamalar için önerilebilir.

Anahtar Kelimeler

Grafen Oksit (GO), C Vitamini, İndirgenmiş Grafen Oksit (RGO), Termal Özellikler

ABSTRACT

The chemical reduction reaction of graphene oxide (GO) is a promising and effective method because of large scale production and low cost of graphene for commercial applications. In this study, a reduced graphene oxide (RGO) was synthesized by using vitamin C as a reduction agent. The effect of optimum parameters (vitamin C amount, pH and sonication type) on structural and thermal properties of RGO was investigated. The samples were prepared by vitamin C at three different amounts (molar ratios of GO/vitamin C = 1, 1.5, 2), two different pH values (pH \approx 9 and pH \approx 10) and using two different sonication types (ultrasonic bath and prob). As a result, the structural properties of all RGO samples were similar. But when the pH value was \approx 10 and using ultrasonic prob, the RGO sample had the highest thermal properties at middle value of vitamin C. According to results of this study, instead of harmful agents, vitamin C can be suggested for environmentalist applications.

Keywords

Graphene Oxide (GO), Vitamin C, Reduced Graphene Oxide (RGO), Termal Properties

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın gerekleőtirilmesinde, değerli bilgilerini bizlerle paylaőan, saygıdeğer danıőman hocam; Prof. Dr. Harun MİNDİVAN' a, alıőmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen ve alıőma sūresince tūm zorlukları benimle gōęsleyen ve bana destek olan değerli alıőma arkadaőım Dr. Őęr. Őyesi Ferda MİNDİVAN' a sonsuz teőekkūrlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR ve GÖSTERİMLER DİZİNİ	viii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Grafen	1
1.2. Grafen oksit (GO).....	3
1.3. İndirgenmiş grafen oksit (RGO).....	4
1.4. Ultrasonik Banyo	5
1.5.Ultrasonik Prob.....	6
2. MATERYAL ve YÖNTEM	7
2.1.Kullanılan Malzemeler	7
2.2.Deneysel Yöntem	7
2.3. Analitik Yöntemler.....	8
3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	10
3.1. Ph ~9 için FTIR Analiz Sonuçları.....	10
3.2. Ph ~10 için FTIR Analiz Sonuçları.....	11
3.3. Ph ~9 için XRD Analiz Sonuçları.	12
3.4. Ph ~10 için XRD Analiz Sonuçları.	14
3.5. Ph ~9 için SEM Analiz Sonuçları.	15

3.6. Ph ~10 için SEM Analiz Sonuçları	16
3.7. Ph ~9 için TGA ve DTG Analiz Sonuçları	17
3.8. Ph ~10 için TGA ve DTG Analiz Sonuçları.	19
4. SONUÇLAR.....	21
5. KAYNAKLAR.....	22
EK.....	27

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Grafen bal peteği şeklinde altıgen örgülü kafes yapısı ve grafen tabakalarının görüntüsü	3
Şekil 1.2. GO' nun yapısı.....	3
Şekil 1.3. RGO' nun yapısı.....	5
Şekil 2.1. Ultrasonik banyo.....	9
Şekil 2.2. Ultrasonik Prob.....	9
Şekil 3.1. (a)RGOS9-1 ve RGO9-1, (b)RGOS9-2 ve RGO9-2, (c)RGOS9-3 ve RGO9-3 örneklerinin FTIR spektrumları.....	11
Şekil 3.2. (a)RGOS10-1 ve RGO10-1, (b)RGOS10-2 ve RGO10-2, (c)RGOS10-3 ve RGO10-3 örneklerinin FTIR spektrumları.....	12
Şekil 3.3. (a) RGOS9-1 ve RGO9-1, (b) RGOS9-2 ve RGO9-2, (c) RGOS9-3 ve RGO9-3 örneklerinin XRD analiz sonuçları.....	14
Şekil 3.4. (a) RGOS10-1 ve RGO10-1, (b) RGOS10-2 ve RGO10-2, (c) RGOS10-3 ve RGO10-3 örneklerinin XRD analiz sonuçları.....	15
Şekil 3.5. GO örneğine ait SEM görüntüsü (5000X).....	15
Şekil 3.6. pH ~9 için RGO ve RGOS örneklerine ait SEM görüntüleri (5000X).....	16
Şekil 3.7. pH ~10 için RGO ve RGOS örneklerine ait SEM görüntüleri (5000X).....	17
Şekil 3.8. (a) RGO9-1, (b) RGO9-2, (c) RGO9-3, (d) RGOS9-1, (e) RGOS9-2, (f) RGOS9-3 örneklerine ait TGA ve DTG termogramları.....	18
Şekil 3.9. (a) RGO10-1, (b) RGO10-2, (c) RGO10-3, (d) RGOS10-1, (e) RGOS10-2, (f) RGOS10-3 örneklerine ait TGA ve DTG termogramları	20

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. RGO örneklerinin sentez koşulları ve kodları	8
Çizelge 3.1. pH ~9 için RGOS ve RGO örneklerine ait termal analiz sonuçları (20 °C/min ısıtma hızında, azot atmosferi altında).....	19
Çizelge 3.2. pH ~10 için RGOS ve RGO örneklerine ait termal analiz sonuçları (20 °C/min ısıtma hızında, azot atmosferi altında).....	20

KISALTMALAR ve GÖSTERİMLER DİZİNİ**Simgeler**

°	Derece
T ₁	İlk ağırlık kaybı sıcaklığı,
T ₂	İkinci ağırlık kaybı sıcaklığı,
T ₃	Üçüncü ağırlık kaybı sıcaklığı,
T ₄	Dördüncü ağırlık kaybı sıcaklığı,

Kısaltmalar

XRD	X-Işını Kırınımı
FTIR	Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi
TGA-DTG	Termogravimetrik Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
GO	Grafen Oksit
RGO	Ultrasonik Banyo kullanılarak İndirgenmiş Grafen Oksit
RGOS	Ultrasonik Prob kullanılarak İndirgenmiş Grafen Oksit

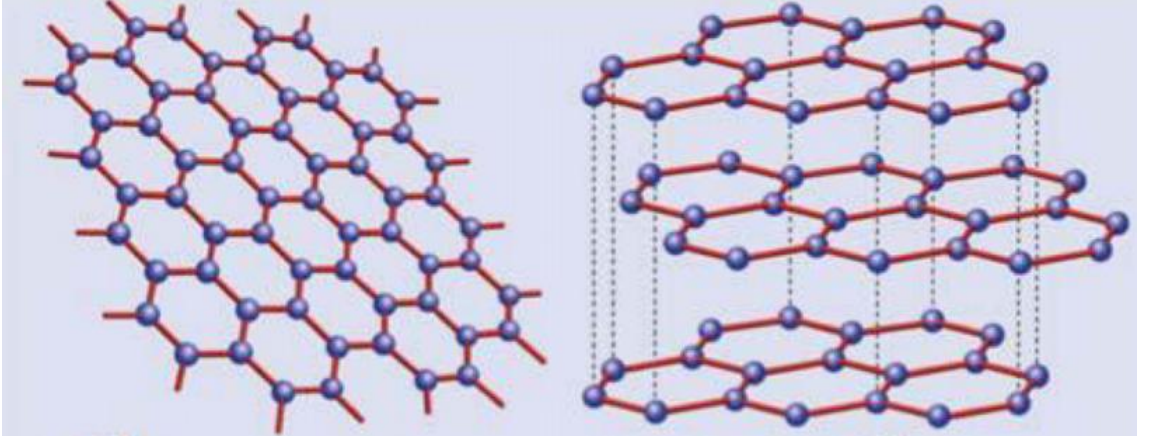
1. GİRİŞ

Grafen ve türevleri, özellikle grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO), mükemmel özellikleri (termal iletkenlik, mekanik ve elektronik özellikler ve yüzey alanı) ve kompozitlerde çeşitli uygulama alanları nedeniyle ilgi odağı olmaya devam etmektedirler [1-2]. Doğal grafit doğada bol miktarda bulunup, GO Hummers yöntemi ile doğal grafit tozunun oksitlenmesi ile üretilmektedir [2]. GO, oksitlenmiş grafen tabakalarından oluşmuş olup epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları içermektedir [3]. RGO ise GO' nun kimyasal indirgenme reaksiyonu ile sentezlenen grafenin kimyasal bir türü olarak bilinmekte [2] ve çoğunlukla hidroksil ve karboksil grupları tabakaların yüzeyinde bulunmaktadır [1]. Hidrazin hidrat, dimetil hidrazin, hidrokinon ve sodyum bor hidrür, GO' nun indirgenme reaksiyonu için en yaygın kullanılan tehlikeli ve son derece toksik indirgeme elemanlarıdır [1-4]. Son yıllarda dünyamızın karşı karşıya kaldığı çevresel sorunlar ve insan sağlığını tehdit eden unsurların çoğalmasından dolayı, RGO' nun çevre dostu yöntemlerle sentezlenmesi önem kazanmıştır [5]. Bu amaçla, proje kapsamında yeni ve zararsız bir indirgeyici olan C vitamini kullanılıp, en iyi yapısal ve termal özelliklere sahip RGO örnekleri sentezlemek için; reaksiyona etki eden faktörlerden sonikasyon türü (ultrasonik banyo ve ultrasonik prob), C vitamini miktarı ve farklı pH değerleri olmak üzere üç farklı parametrenin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla projenin ilk 6 aylık döneminde, RGO sentezi pH ~9 ortamında elde edilen örneklerin yapısal ve termal özellikleri üzerinde sonikasyon türünün ve C vitamini miktarının etkisi araştırılmıştır. Sonraki 6 aylık dönemde ise pH ~10 ortamında deneyler gerçekleştirilmiş ve yine aynı parametrelerin etkileri incelenmiştir.

1.1.Grafen

Son 20 yıldır nanobilim alanı gelişmekte ve bu boyut küçültme etkisi bilgisayar, sensörler ve biyomedikal alanları gibi birçok alanda nanoteknolojinin önemi artırmaktadır. Bu disiplinlerdeki gelişmeler, çeşitli malzemelerin nanopartiküllerinin sentezlenmesi ebat, şekil ve karmaşık yapılarına rağmen verimli bir şekilde onları birleştirme yeteneğine büyük ölçüde bağlıdır. Nano malzemeler yapısal özellikleri

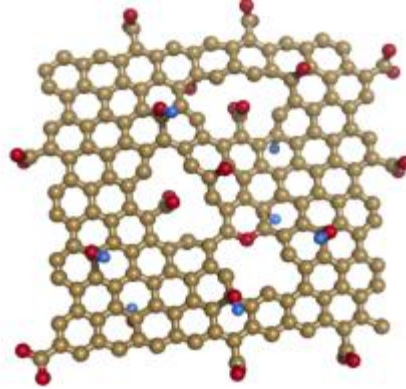
sayesinde uygulama alanları çok büyük bir yelpazeye ulaşmıştır. Bununla birlikte, malzeme bilimciler, nanobilim ve nanoteknoloji alanına daha uygun olan ve fizikokimyasal özelliklerini geliştirdikleri malzemeler üzerinde çalışmaktadırlar. Bu bağlamda, grafen ve grafen dolgulu polimer kompozitlerin keşfi nanobilim alanında ki önemine ek olarak, modern bilim ve teknolojide de anahtar bir rol oynamaktadır [6-7]. Toyota araştırma grubunun polimer nano kompozitleri keşfi malzeme bilimine yeni bir boyut kazandırdığından beri, polimer/inorganik kompozitlerin hazırlanmasında inorganik nano malzemelerin dolgu maddeleri olarak kullanılması otomotiv, havacılık, inşaat ve elektronik sektörleri gibi çok sayıda potansiyel uygulamaları ve kendilerine özgü özellikleri nedeniyle dikkat çekmiştir. Şuana kadar, araştırmaların büyük çoğunluğu doğal, tabakalı killerin dolgu malzemesi olarak kullanımı üzerine odaklanmıştır. Ancak, killerin elektriksel ve termal iletkenlik özelliklerinin oldukça zayıf olduğu belirlenmiştir [8-9]. Bu durumun üstesinden gelmek için karbon siyahı, karbon nano tüp (CNT), karbon nano fiber (CNF) gibi karbon bazlı nano dolgu malzemeleri kullanılmaya başlanmıştır. Bunlar arasında, CNT' nin iletken dolgu maddesi olarak çok etkili olduğu kanıtlanmıştır. Tek dezavantajı yüksek üretim maliyetidir. Bu nedenle, CNT' nin seri üretimi fonksiyonel bazlı kompozit malzemeler için çok zor olduğu bilinmektedir [10]. Ancak grafen iletken polimer yapmak için daha ucuz bir yol olarak ortaya çıkmıştır. Grafen, karbonun bal peteği şeklindeki altıgen örgülü iki boyutlu kristal yapısıdır (Şekil 1.1). Grafen, yüksek ısı iletkenliği, üstün mekanik özellikleri ve mükemmel elektronik taşıma özellikleri ile dikkat çekici özelliklere sahiptir. Grafenin bu özellikleri, olası uygulamaları açısından büyük ilgi yaratmış ve bu malzemeler ultra-ince karbon filmler, elektronik devreler, sensörler, şeffaf ve esnek elektrotlar ve güneş hücreleri için vazgeçilmez malzemeler olma yolunda da ilerlemektedirler. Grafenin diğer ticari nanodolgu malzemelerinden (sodyum montmorillonit, CNT, CNF) daha çok tercih edilmesinin sebebi; yüksek yüzey alanı, en boy oranı, çekme mukavemeti, ısı iletkenliği, elektrik iletkenliği, esneklik ve şeffaflık gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.1. Grafenin bal peteği şeklinde altıgen örgülü kafes yapısı ve grafen tabakalarının görüntüsü [6].

1.2. Grafen oksit (GO)

GO, grafit tabakalarının kimyasal prosesler kullanılarak oksitlenmesi ile elde edilmektedir [11]. GO' nun yapısı Şekil 1.2' de verilmiştir.



Şekil 1.2. GO'nun yapısı [12]

Grafenin kitlesel üretiminde ön plana çıkan yöntemlerden biri grafitten üretilen GO' in çeşitli metodlar kullanılarak indirgenmesidir [13]. GO, grafenin aksine yapısında çeşitli oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen içeren fonksiyonel gruplar bulundurur [14-15] ve Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleri ile sentezlenmektedir. İngiliz bilim adamı Brodie 1859 yılında grafit tozu, derişik nitrik asit ve potasyum klorür kullanarak gerçekleştirdiği bir dizi deneyler sonucunda grafitin toplam ağırlığının arttığını gözlemlemiştir. Bunun nedeni olarak grafitin kimyasal yapısında oluşabilecek

değişikliklerden kaynaklanabileceğini düşünüp, elde ettiği malzemeyi karakterize etmiştir. Yapmış olduğu çalışmalar sonucunda, %96 karbon içeren grafitin deneyler sonucunda yaklaşık %38'inin oksijen %2' sinin hidrojen ve kalan %60' ının ise karbon olduğunu ve grafitin oksitlenebilir olduğunu tespit etmiştir [16].

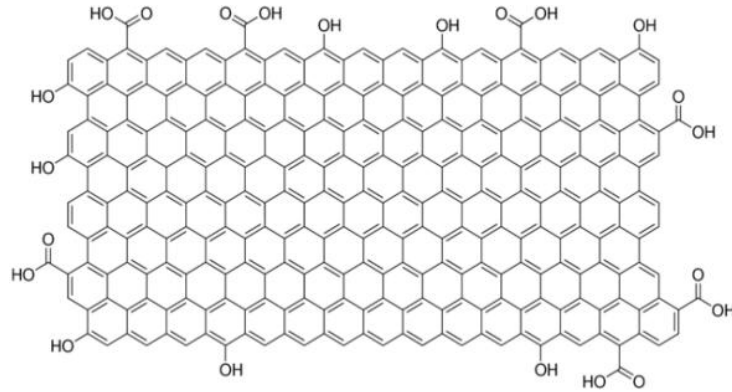
Brodie'nin bu tespitinden sonra Staudenmaier Brodie'den farklı olarak nitrik asit ve potasyum klorat karışımını reaksiyona aşamalı olarak ekleyerek grafitin oksitlenebilirlik deneylerini gerçekleştirmiştir [17].

Ayrıca Brodie'den farklı olarak reaksiyona derişik sülfirik asit (H_2SO_4) de ekleyerek reaksiyonu tek bir reaktör içinde gerçekleştirmiş ve Brodie' nin elde ettiği sonuçlara yakın sonuçları daha pratik bir yöntem ile elde etmiştir [17-18]. Staudenmaier' in çalışmalarından sonra Hummers ve Offeman grafitin oksitlenmesi için, potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve H_2SO_4 kullanarak alternatif bir yöntemle oksitlenme reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Brodie ve Staudenmaier' in deneyleri ile grafitin istenen seviyelerde oksitlendiği görülmüştür. Chen ve Arkadaşları 2013 yılında GO eldesinde kullanılan derişik H_2SO_4 yerine Sülfirik asit/fosforik asit karışımı kullanarak daha çevreci ve doğal bir yöntem olduğunu düşündükleri modifiye Hummers metodunu geliştirmişlerdir [18-19].

Uygulanan bu yöntemler de, kuvvetli asit ve oksidantlar kullanılarak grafitin oksitlenmesi işlemi gerçekleştirilmektedir. Oksidasyon işlemi uygulanan yöntem, ortamın reaksiyon koşullarına ve kullanılan grafitin özelliklerine göre değişebilmektedir [18].

1.3. İndirgenmiş grafen oksit (RGO)

GO' in indirgenmesi sırasında epoksi ve karbonil gruplarının uzaklaştırılması ve hidroksil içeren grupların kalması ile RGO elde edilmektedir. Kimyasal yöntemlerle GO' in indirgenmesi konusunda oldukça fazla yöntem ve bu yöntemlerle ilişkili birçok indirgeyici kullanılmaktadır. GO, tavlama yöntemiyle indirgeme [20] kimyasal indirgeme [21] ve çok adımlı indirgeme [13] olarak üç yöntem kullanılarak indirgenmektedir. Hidrazin, dimetil hidrazin, hidrokion, sodyum borhidrür, askorbik asit, amino asit, sodyum hidroksit, sodyum bisülfid gibi indirgeyiciler [14- 22-23] kullanılarak RGO elde edilmektedir [14-24].



Şekil 1.3. RGO' nun yapısı [25]

İndirgeyiciler arasında askorbik asit (C vitamini) antioksidan özellikler sergileyen, zararsız, ucuz bir maddedir. Bunların yanı sıra; alkali ortamlarda, C vitamini geleneksel indirgeme ajanlarına tercih edilmektedir.

Zhang ve arkadaşları, GO' in indirgenmesi sırasında C vitamini ve triptofan' ı birlikte kullanılmışlardır [5]. Çalışmada daha çevreci bir indirgeyici ajan olan C vitamini indirgeme amacıyla kullanılırken, triptofan grafen çözeltisinin kararlı olmasını sağlamıştır. Guo ve arkadaşları ise; sadece C vitamini kullanarak iletkenliği yüksek grafen elde etmişlerdir [26]. Fernandez-Merino ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışma ile sodyum borhidrür (NaBH_4), hidrazin monohidrat, C vitamini ve potasyum hidroksit kullanarak indirgeyicilerin etkinliklerini kıyaslamışlar ve C vitamini' nin iyi bir alternatif olduğunu öngörmüşlerdir [27].

1.4.Ultrasonik banyo

Ultrasonik cihazlar elektrik enerjisini ses enerjisine çeviren ve kulağımızın duymadığı yüksek frekanslarda ses dalgaları üreten cihazlardır. Bir ultrasonik banyonun çalışma prensibi; içine yerleştirilen beher içerisindeki çözelti ile temas halindeyken, sıvı da açığa çıkan frekans ile çözeltinin titreşmesi esasına dayanır. Bu frekans sıvıyı titreştirerek, oluşan titreşim sıvının içinde karıştırma etkisi yaratır. Ultrasonik banyonun karıştırma etkisinden yararlanılarak yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Alibeyli ve diğerleri GO' nun tabakalarını ultrasonik banyo kullanılarak dağıtıp, hidrazin monohidrat ve NaBH_4 kullanılarak indirgeme işlemini gerçekleştirmişlerdir [28]. Shan ve arkadaşları 2009 yılında yayınladıkları çalışmaların da grafiti farklı bir yöntemle benzoil peroksit kullanılarak GO halinde elde etmişlerdir. Sentezledikleri GO' nun indirgeme işlemi sırasında ultrasonik banyo kullanmışlardır [29].

Xu ve arkadaşları, GO tabakaları arasındaki Van der Waals kuvvetlerini ultrasonik dalgalar ile yenebileceklerini öngörmüşlerdir. Ancak, GO ve RGO sentezinde güçlü sonikasyon için bir ultrasonik prob kullanılmasının, grafen levhaların zarar görmesine neden olabileceğini vurgulamışlardır. Diğer yandan, hafif sonikasyonlu bir ultrasonik banyo kullanmak, ürünün hazırlanması için daha uzun zaman gerektireceği sonucuna da varmışlardır [30]. Bu yüzden üretim sırasında, uygun sonikatör tipi seçiminin yanı sıra çalışma frekansı ve güç dağıtımını gibi faktörlerde oldukça önem taşımaktadır. Bu çalışmada; RGO sentezi için C vitamini kullanılmış ve ultrasonik cihazların tabakaları ayırabilme güçlerinin tozların yapısal ve termal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, ultrasonik deneyler, hem ultrasonik banyo hem de ultrasonik prob ile gerçekleştirilmiş, ayrı enstrümanların güçlerini reaksiyon sistemine nasıl etki ettiğini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

1.5.Ultrasonik Prob

Yoğunluğu yüksek sıvılar ultrasonik prob ile sonike edildiğinde, değişen yüksek basınç ve düşük basıncın etkisi ile ses dalgaları sıvıya yayılır. Düşük basınç döngüsü sırasında yüksek yoğunluklu ultrasonik dalgalar, sıvıda küçük vakum kabarcıkları veya boşlukları oluşturur. Bu kabarcıklar enerji ememeyecekleri hacme ulaştıklarında yüksek basınç döngüsünün etkisiyle çökerler.

GO' in indirgenmesi sırasında kullanılan güçlü oksitleyici ve indirgeyiciler kullanmanın yanı sıra kitlesel üretim sırasında indirgeme yöntemleri sırasında bazı olumsuzluklar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle son yıllarda birçok araştırmacı, grafen üretimi için farklı yollar geliştirdi. Ultrasonik prob, büyük miktarlarda tabakaları birbirinden ayırmak için oldukça basit ve kolay bir alternatif işlem olarak bilinmektedir [31].

An ve arkadaşları 2010 yılında grafit karışımına seyreltilmiş organik asit, alkol ve sudan oluşan karışım eklenerek ultrasonik prob yardımıyla grafen tabakalarını ayırarak büyük miktarda yüksek yüzey alana sahip grafen elde etmişlerdir [32].

Stankovich ve arkadaşları ise ultrasonik prob ile grafenin doğrudan eksfoliyasyonunu sağlamışlardır. Böylece eksfoliye grafen tabakalarının çözeltide iyi dağıldığı gözlenmiştir [33].

Stengl ve arkadaşları 2011 yılında ultrasonik prob kullanarak saf grafen tabakalarını Hummers yöntemi ile hazırlayıp, başarılı bir şekilde TiO_2 grafen nanokompozit elde etmişlerdir [34].

2. MATERİYAL ve YÖNTEM

2.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışma da, grafit tozu (45 µm), hidrojen peroksit (H₂O₂), sülfürik asit (H₂SO₄, %96,4), hidroklorik asit (HCl) Sigma Aldrich firmasından, amonyak (NH₃), potasyum permanganat (KMnO₄) ve C vitamini (L(+)-Ascorbic acid, ACS reagent) ise Merck firmasından temin edilmiştir.

2.2. Deneysel Yöntem

Bu çalışmada, RGO sentezi için doğal grafit tozundan Hummers yöntemi [35-36] ile öncelikle GO sentezlenmiştir. Grafit tozu (1 g) 69 mL H₂SO₄ ile yaklaşık 30 dakika boyunca bir buz banyosunda karıştırılmıştır. Homojen hale geldikten sonra çözeltiliye buz banyosu içerisinde yavaş yavaş KMnO₄ (8 g) eklenmiştir. Karışım buz banyosunda ve ultrasonik banyoda sırayla 15'er dk. karıştırılmıştır. Daha sonra buz banyosu uzaklaştırılarak, 35°C' de yağ banyosunda başlangıçtaki siyah rengi kahverengi oluncaya kadar yaklaşık 12 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışımın rengi bozulmayıncaya kadar yavaşça saf su ilave edilip ve 2 saat şiddetli karıştırılmıştır. 2 saat sonunda reaksiyona 12 mL %30'luk H₂O₂ eklendiğinde karışım, GO' nun başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlayan altın sarısı renge dönüşmüştür. Karışım süzülüş ve metal iyonlarının uzaklaştırılması için %3'lük HCl çözeltisi ve saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen GO 65°C'de etüvde 12 saat kurutulmuştur.

RGO hazırlamak için, doğal grafitten elde edilen GO örneğinden 0.5 g alınıp 100 ml saf suda dağıtılmıştır. NH₃ kullanılarak GO süspansiyonunun pH' sını ~9' a ve pH ~10' a ayarlanmıştır. Farklı C vitamini ağırlıkları (GO/C vitamini molar oranları =1, 1.5, 2) karışıma ayrı ayrı ilave edilip ve 8 saat 97 °C' de sürekli karıştırılmıştır. Böylece hem pH ~9' da hem de pH ~10' da farklı C vitamini miktarında örnekler hazırlanıp, Çizelge 2.1' de farklı şartlarda sentezlenen RGO örneklerinin kodları ile hazırlanma şartları verilmiştir.

Çizelge 2.1. RGO örneklerinin sentez koşulları ve kodları

pH	Sonikasyon Türü	Örnek Kodları	C Vitamini (g)	GO (g)
~9	Ultrasonik banyo	RGO9-1	0.5	0.5
		RGO9-2	0.75	
		RGO9-3	1	
	Ultrasonik prob	RGOS9-1	0.5	
		RGOS9-2	0.75	
		RGOS9-3	1	
pH	Sonikasyon Türü	Örnek Kodları	C Vitamini (g)	GO (g)
~10	Ultrasonik banyo	RGO10-1	0.5	0.5
		RGO10-2	0.75	
		RGO10-3	1	
	Ultrasonik prob	RGOS10-1	0.5	
		RGOS10-2	0.75	
		RGOS10-3	1	

2.3. Analitik Yöntemler

Fourier dönüşümlü infrared (titreşim) spektroskopisi (FTIR) maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Daha çok yapı analizinde kullanılan bir yöntemdir. Elde edilen RGO ve RGOS örnekleri üzerinde yapılan FTIR analizi $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Perkin-Elmer Spectrum-100 cihazı kullanılarak yapısal özellikleri belirlenmiştir.

X-Işını Kırınımı (XRD) kristalin fazların atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının kendine özgü bir düzen ile kırılması olarak tanımlanır. XRD analizi ile farklı kristal fazlar için farklı kırınım izleri gözlemlenir. RGO ve RGOS örnekleri üzerinde yapılan XRD analizi ile örneklerin nitel ve nicel incelemeleri yapılmıştır. Çalışmada; PAN analitik, Empyrean XRD cihazı kullanılarak $5^{\circ}-30^{\circ}$ aralığında analiz yapılmıştır.

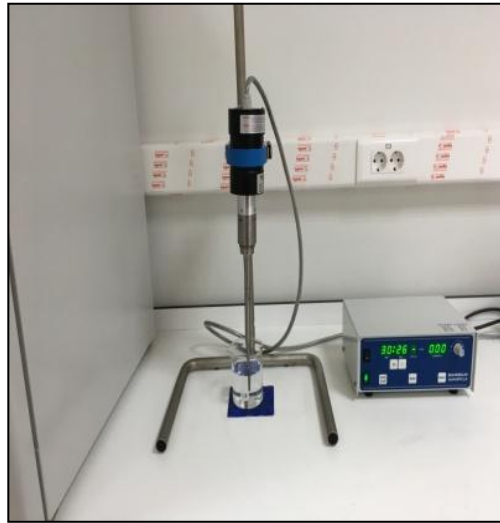
Bir diğer analiz yöntemi olan termal analiz sistemlerinde maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özellikleri sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Termogravimetrik Analiz Cihazı ile kütle değişimi, termal kararlılık belirlenir. Bu çalışmada, RGO ve RGOS örnekleri TGA-

DTG, STA 409, Netzsch marka cihaz ile nitrojen atmosferinde, $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ısıtma hızında 25°C - 600°C aralığında analiz edilmiştir.

Son olarak elde edilen RGO ve RGOS örneklerinin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Supra 40VP, Zeiss) kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmada sonikasyon türünün etkisinin karşılaştırmak için kullanılan farklı ultrasonik cihazların her ikisi de Bandelin electronic GmbH & Co. KG, Berlin'den temin edilmiştir. Ultrasonik banyo (Model RK 106) 35 kHz çalışma frekansına ve 120 W güç kaybına sahiptir. Ultrasonik prob ise (Model MD2070) 20 kHz çalışma frekansına ve 70 W nominal güç çıkışına sahiptir. Şekil 2.1 ve 2.2' de çalışmada kullanılan ultrasonik banyo ve ultrasonik probun resimleri verilmiştir.



Şekil 2.1. Ultrasonik banyo

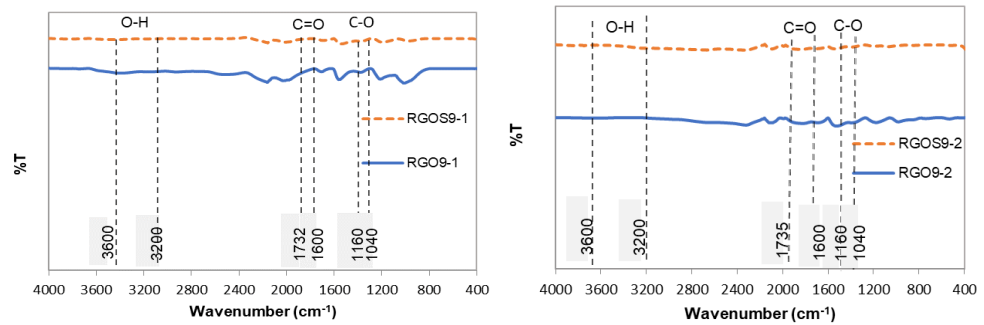


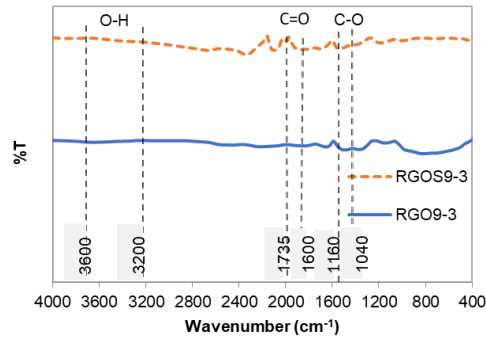
Şekil 2.2. Ultrasonik Prob

3.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1.pH ~9 için FTIR Analiz Sonuçları

RGO ve RGOS örneklerinin pH ~9' da C vitamini miktarına bağlı olarak FTIR spektrumları, Şekil 3.1 (a-c)'de gösterilmiştir. FTIR spektrumlarında görüldüğü gibi, RGO ve RGOS örneklerinin yaklaşık 1160 cm^{-1} ve 1040 cm^{-1} dalga sayıları sırasıyla, C-O (epoksi) ve COOH (karboksilik asit) gruplarının varlığını göstermektedir [37-38]. RGO ve RGOS örnekleri için, C=O (karbonil) gruplarına ait artışlar $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı civarında gözlemlenmiştir [38]. $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında ki geniş artış O-H (hidroksil) gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [37]. RGO ve RGOS örneklerinin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, RGO örneklerinde fonksiyonel grupların karakteristik pikleri C vitamini miktarındaki artışla birlikte azalmış ve RGOS örneklerinin ise fonksiyonel grupların karakteristik pikleri, C vitamini miktarında ki artışla neredeyse kaybolmuştur (Şekil 3.1 (a-c)). Bu sonuç, ultrasonik banyodan daha düşük frekans ve güce sahip olan ultrasonik prob' un oksijen içeren fonksiyonel grupların kısmi indirgenmesine bağlanabilir. Ayrıca FTIR sonuçları, RGO9-1 ve RGOS9-3 örneklerinde oksijenin içeren fonksiyonel grupların yoğun karakteristik piklerinin gözlemlendiğini ortaya koymuştur.



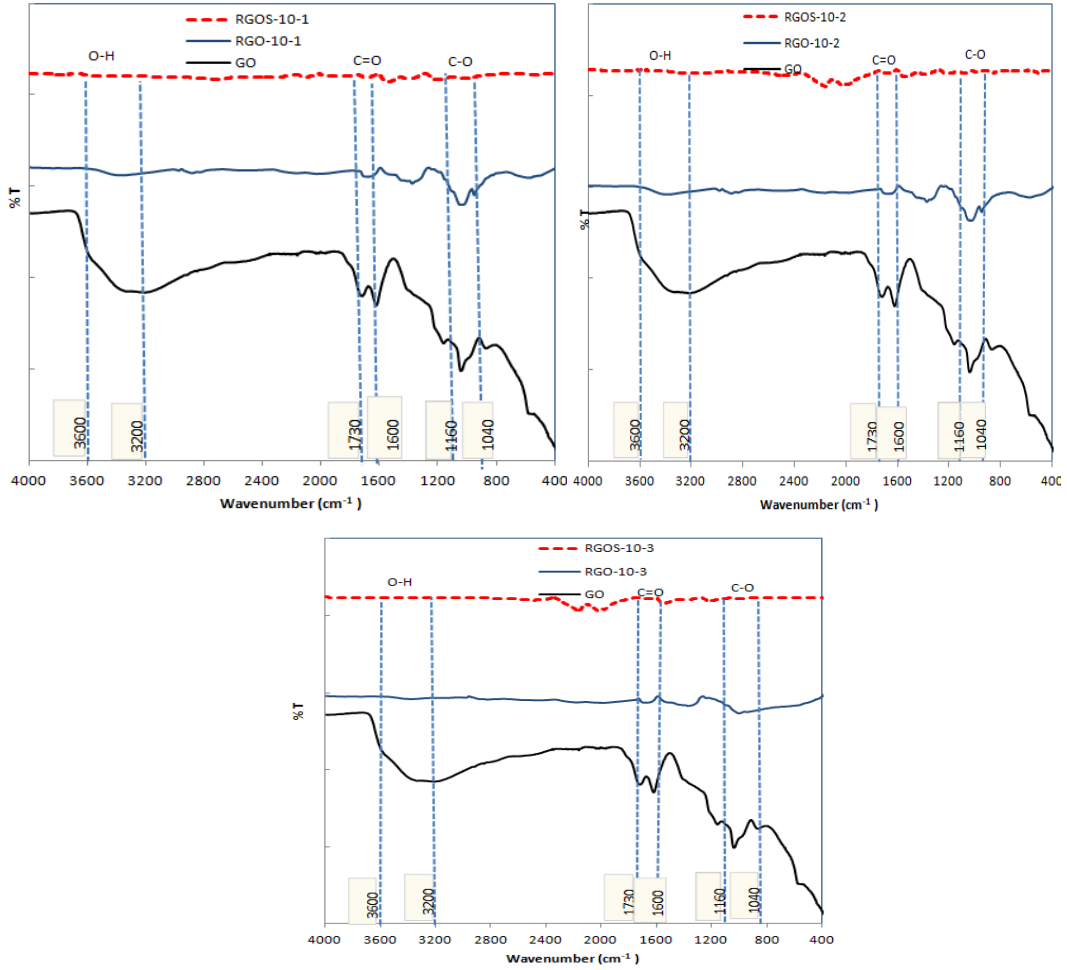


Şekil 3.1. (a)RGOS9-1 ve RGO9-1, (b)RGOS9-2 ve RGO9-2, (c)RGOS9-3 ve RGO9-3 örneklerinin FTIR spektrumları

3.2. pH ~10 için FTIR Analiz Sonuçları

GO, RGO ve RGOS örneklerinin pH ~10' da C vitamini miktarına bağlı olarak FTIR spektrumları, Şekil 3.2 (a-c)'de gösterilmiştir. FTIR spektrumlarında gösterildiği gibi, RGO ve RGOS örneklerinin 3200-3600 cm^{-1} aralığında ki geniş artış O-H (hidroksil) gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [37]. Ancak spektrumlar dikkatli incelendiğinde C vitamini miktarı en yüksek olan RGO örneğinde ve tüm RGOS örneklerinde O-H (hidroksil) gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen pikler görünmemektedir. Bu durum ultrasonik prob kullanıldığında ve C vitamininin en yüksek içeriğinde O-H gruplarının yapıda yüksek derecede azaldığını göstermiştir. C-O (epoksi) ve COOH (karboksilik asit) gruplarının varlığını yaklaşık sırasıyla 1160 cm^{-1} ve 1040 cm^{-1} dalga sayılarında gösteren pikler yine O-H grubuna benzer şekilde RGOS örneklerinin tümünde ve C vitamini miktarının en yüksek içeriğinde neredeyse hiç görünmemektedir [37-38]. Ancak RGO10-1 ve RGO10-2 örneklerinde aynı grupların pik şiddetleri azalmıştır. RGO ve RGOS örnekleri için, C=O (karbonil) gruplarına ait artışlar 1700-1600 cm^{-1} dalga sayısı civarında gözlemlenmiştir [38]. Ayrıca, tüm örneklerde GO' ya nazaran pik şiddetlerinde belirgin bir azalma mevcuttur. Sonuç olarak; RGO ve RGOS örneklerinin pH ~10' da FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, RGOS örneklerinde fonksiyonel grupların karakteristik pikleri C vitamini miktarına bağlı kalmaksızın büyük ölçüde azalmış, ancak RGO örneklerinde ise fonksiyonel grupların karakteristik pikleri, en yüksek C vitamini miktarında ultrasonik prob ile üretilen RGOS örneklerinin FTIR spektrumlarına benzemektedir (Şekil 3.1 (a-c)). Ayrıca FTIR sonuçları, RGO10-1, RGO10-2, ve RGOS10-2, RGOS10-3 örneklerinde

oksijenin içeren fonksiyonel grupların karakteristik piklerinin gözlemlendiğini ortaya koymuştur.

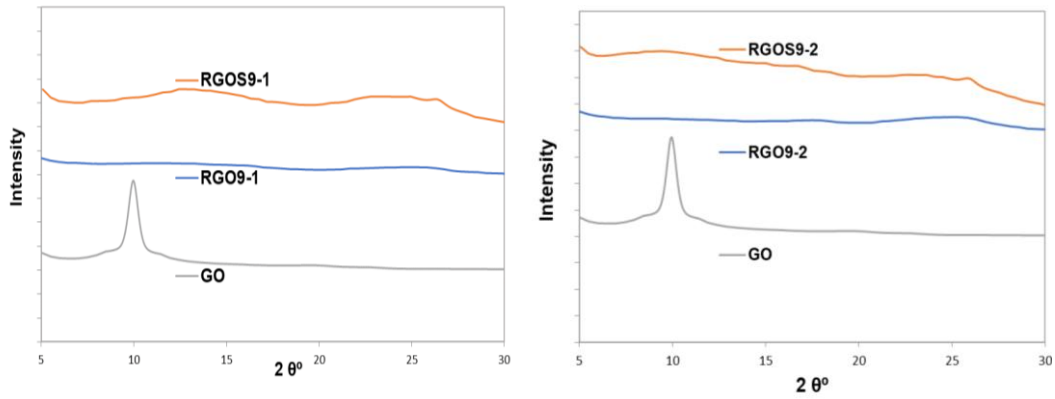


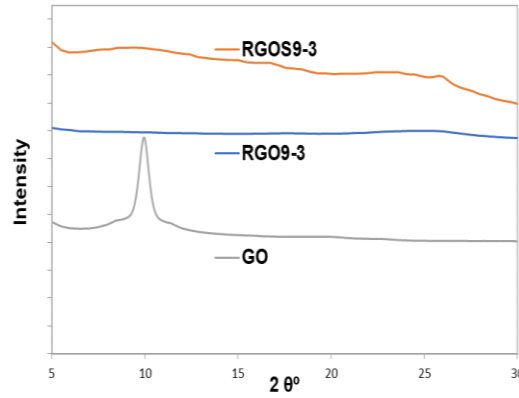
Şekil 3.2. (a) RGOS10-1 ve RGO10-1, (b) RGOS10-2 ve RGO10-2, (c) RGOS10-3 ve RGO10-3 örneklerinin FTIR spektrumları

3.3. pH~9 için XRD Analiz Sonuçları

GO, RGO ve RGOS örneklerinin XRD analiz sonuçları, Şekil 3.3 (a-c)' de gösterilmiştir. GO' nun XRD paternin de $2\theta^{\circ}=9.95^{\circ}$ de gözlenen artış, doğal grafit tozundan GO' nun başarılı şekilde sentezlendiğinin kanıtıdır [39]. RGOS numuneleri için, Şekil 3.3 (a-c)' de görüldüğü gibi $2\theta^{\circ}=25^{\circ}$ de merkezlenmiş geniş artış grafen tabakalarının yeniden konumlandırılmasına atfedilmektedir [36], yine aynı şekillerden görüldüğü gibi daha yüksek güce ve frekansa sahip olan ultrasonik banyo kullanılarak üretilen RGO numuneleri ultrasonik prob kullanılarak üretilen RGOS numunelerinden daha düz bir difraksiyon eğilimine sahip oldukları Şekil 3.3 (a-c)' den açıkça

görülmektedir. Bu sonuç, ultrasonik banyonun, ultrasonik proba göre daha yüksek frekans ve güce sahip olması nedeniyle grafen tabakalarını yeniden oluşturmasını engellemesinden kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. Bu nedenle, RGO örnekleri, RGOS örneklerinden daha dağınık katmanlı bir yapıya sahip oldukları anlaşılmaktadır. C vitamini miktarı artışı ile ultrasonik banyoda üretilen RGO örneklerinin difraksiyonunda önemli bir değişim gözlenmemiştir. Çünkü yüksek frekans ve güce sahip olan ultrasonik banyo ile gerçekleştirilen indirgenme C vitamini miktarları ne olursa olsun aynı şiddette gerçekleşmiştir. Bu durum ultrasonik banyoda gerçekleştirilen reaksiyonda az miktarda C vitamini kullanıldığında bile başarılı bir indirgenme gerçekleştirileceğini göstermektedir. Ancak ultrasonik prob ile üretilen RGOS örneklerinin difraksiyonlarının C vitamini miktarı arttıkça daha düz bir hal aldığı Şekil 3.3' den açıkça görülmektedir. Bu durum düşük C vitamini miktarda gerçekleşen indirgenmenin C vitamini miktarındaki artışla tamamlandığını göstermektedir. Bu sonuç FTIR analiz sonuçlarında RGO örnekleri içinde en az C vitamini miktarı ile sentezlenen RGO9-1 ve RGOS örnekleri içinde en yüksek C vitamini miktarı ile sentezlenen RGOS9-3 örneklerinde oksijenin içeren fonksiyonel grupların yoğun karakteristik piklerinin gözlemlendiğini ortaya koyarak XRD analizi sonuçları ile uyumlu olduğunu göstermiştir.



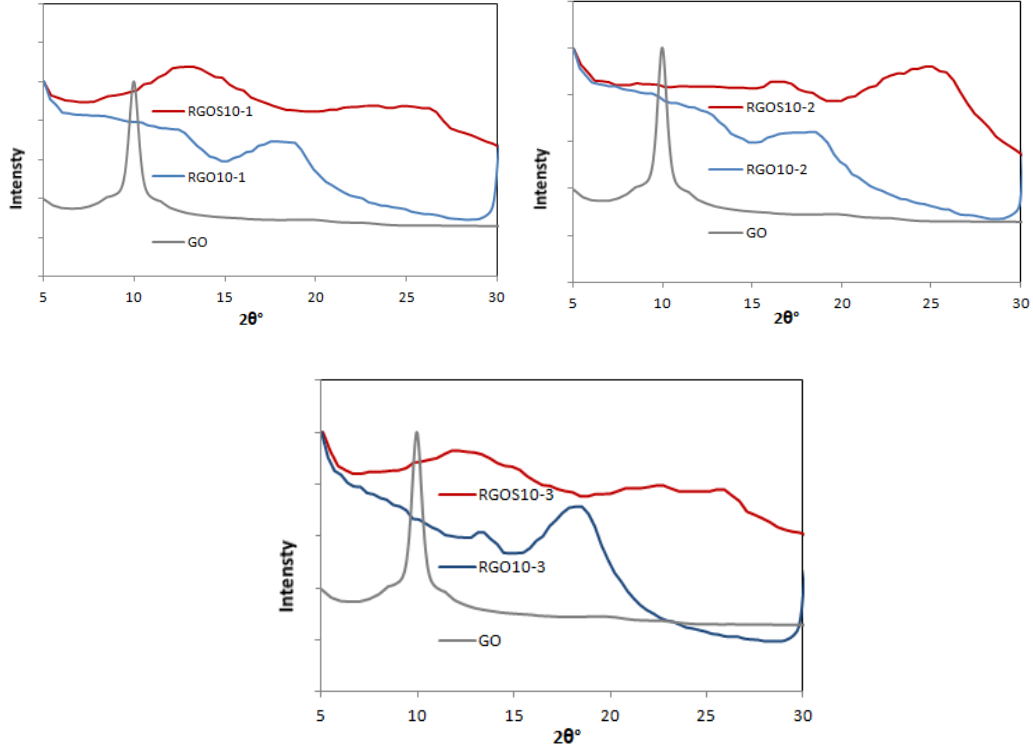


Şekil 3.3. (a) RGOS9-1 ve RGO9-1, (b) RGOS9-2 ve RGO9-2, (c) RGOS9-3 ve RGO9-3 örneklerinin XRD analiz sonuçları

3.4. pH ~10 için XRD Analiz Sonuçları

GO, RGO ve RGOS örneklerinin XRD analiz sonuçları, Şekil 3.4 (a-c)' de gösterilmiştir. RGO ve RGOS örneklerinin XRD paternlerinde $2\theta^{\circ}=26^{\circ}$ ' da merkezlenmiş geniş artış grafen tabakalarının yeniden konumlandırılmasına atfedilmektedir [36], RGO10-3 yani en yüksek C vitamini miktarı içeren örnek hariç, daha yüksek güce ve frekansa sahip olan ultrasonik banyo kullanılarak üretilen RGO numuneleri ultrasonik prob kullanılarak üretilen RGOS numunelerinden daha düz bir difraksiyon eğilimine sahip oldukları Şekil 3.4 (a-c)' den açıkça görülmektedir. Bu sonuç, ultrasonik banyonun, ultrasonik proba göre daha yüksek frekans ve güce sahip olması nedeniyle pH ~9' da verilen sonuçlara benzer şekilde grafen tabakalarını yeniden oluşturmasını engellemesinden kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca; bu sonuç, RGO örnekleri, RGOS örneklerinden daha dağınık katmanlı bir yapıya sahip olduklarını düşündürmektedir. C vitamini miktarı artışı ile ultrasonik banyoda üretilen RGO örneklerinin difraksiyonunda önemli bir değişim, en yüksek C vitamini içeriğinde gözlenmiştir. Bu durum ultrasonik banyoda gerçekleştirilen reaksiyonda az miktarda C vitamini kullanıldığında başarılı bir indirgenme gerçekleştirileceğini, C vitamini miktarı arttığında ise yine indirgenmenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini, ancak bozucu bir etki yaratabileceğini de gösteren pik yüksekliklerindeki artma bu durumun bir işaretidir. Ancak ultrasonik prob ile üretilen RGOS örneklerinin difraksiyonlarının C vitamini miktarı arttıkça daha düz bir hal aldığı Şekil 3.4' den açıkça görülmektedir. Bu durum düşük C vitamini miktarında gerçekleşen indirgenmenin C vitamini miktarındaki artışla değişmediğini göstermektedir. Bu sonuç FTIR analiz sonuçlarında RGO örnekleri

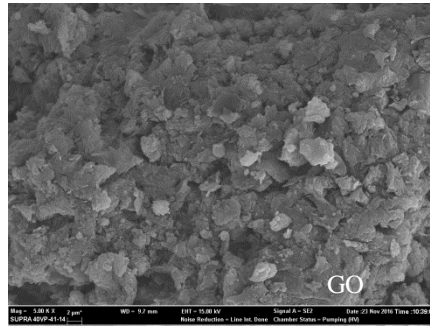
içinde RGO10-1 ve RGO10-2, RGOS örnekleri içinde ise en yüksek C vitamini miktarı ile sentezlenen RGOS10-3 örneklerinde oksijenin içeren fonksiyonel grupların yoğun karakteristik piklerinin gözlemlendiğini ortaya koyarak XRD analizi sonuçları ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3.4. (a) RGOS10-1 ve RGO10-1, (b) RGOS10-2 ve RGO10-2, (c) RGOS10-3 ve RGO10-3 örneklerinin XRD analiz sonuçları

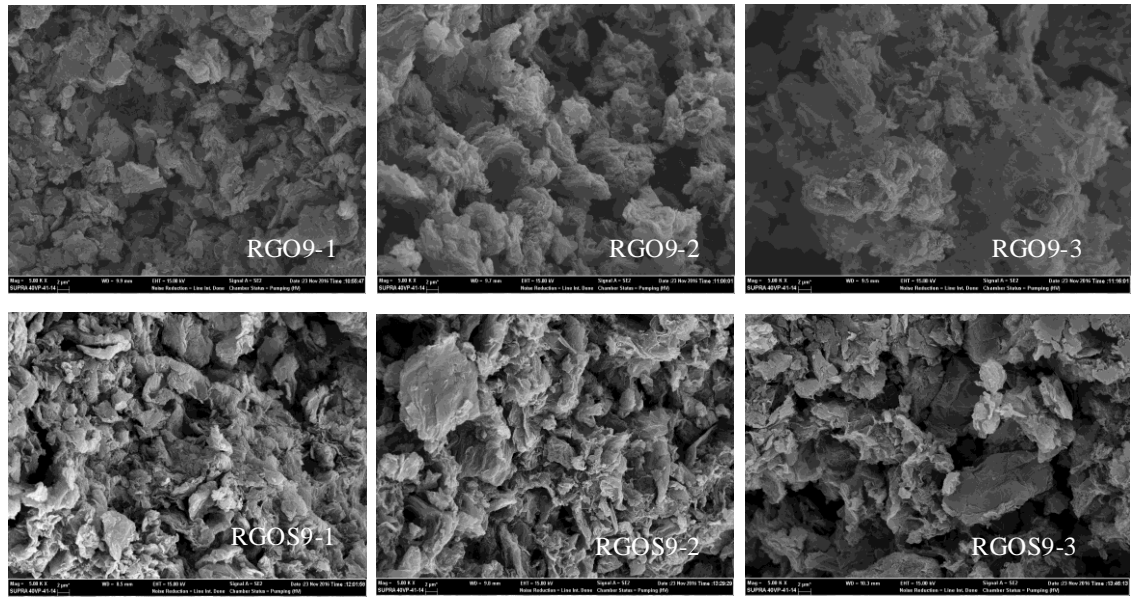
3.5. pH ~9 için SEM Analiz Sonuçları

Şekil 3.5’ de GO’ nun yüzey görüntüsü literatürle uyumlu şekilde bir araya yığılmış tabakalı bir yapı sergilemektedir [40-41].



Şekil 3.5. GO örneğine ait SEM görüntüsü (5000X).

RGO ve RGOS örneklerinin aynı büyütmadaki (5000X) SEM görüntüleri Şekil 3.6' da verilmiştir. pH~ 9 için RGO ve RGOS örneklerinin kırışık yüzey görüntüleri (Şekil 3.6), indirgenme reaksiyonu sırasında oksijen içeren fonksiyonel grupların (epoksi ve karbonil grupların) yüzeyden hızlı bir şekilde uzaklaştığının göstergesi olarak yorumlanmaktadır [42]. Ancak RGO örnekleri RGOS örneklerine göre yüzeyi daha dağınık tabakalı bir görüntüye sahiptir. Bu sonuç XRD sonuçlarında da verildiği gibi ultrasonik banyonun, ultrasonik proba göre daha yüksek frekans ve güce sahip olması nedeniyle grafen tabakalarını yeniden oluşturmasını engellemesinden kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. Düşük frekans ve güce sahip olan ultrasonik prob yardımı ile sentezlenen RGOS örneklerinin SEM görüntüleri C vitamini miktarı arttıkça tabakalar arası mesafenin arttığını göstermektedir. Bu sonuç RGOS örnekleri içinde RGOS9-3 örneğinin, RGO örnekleri içinde ise RGO9-1 örneğinin XRD ve FTIR analizleri sonuçları ile de desteklenerek en uygun yapısal özelliklere sahip örnekler olduğunu göstermektedir.

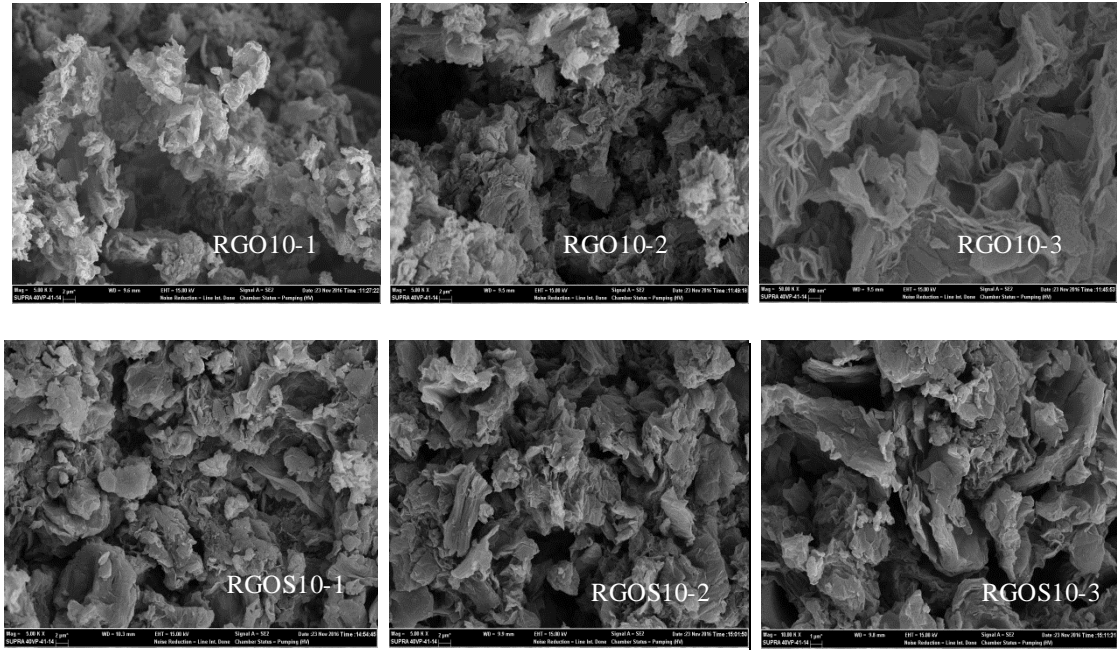


Şekil 3.6. pH ~9 için RGO ve RGOS örneklerine ait SEM görüntüleri (5000X).

3.6. pH ~10 için SEM Analiz Sonuçları

pH ~10 için RGO ve RGOS örneklerinin yüzey görüntüleri Şekil 3.7' de verilmiştir. İndirgenme reaksiyonu sırasında oksijen içeren fonksiyonel grupların (epoksi ve karbonil grupların) yüzeyden hızlı bir şekilde uzaklaştığının göstergesi olan kırışık yüzey görüntüleri tüm örneklerde mevcuttur [42]. Ancak RGO örnekleri RGOS örneklerine göre yüzeyleri tıpkı pH ~9' da ki gibi daha dağınık tabakalı bir görüntüye

sahiptir. Bu sonuç XRD sonuçlarında da verildiği gibi ultrasonik banyonun, ultrasonik proba göre daha yüksek frekans ve güce sahip olması nedeniyle grafen tabakalarını yeniden oluşturmasını engellemesinden kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. Düşük frekans ve güce sahip olan ultrasonik prob yardımı ile sentezlenen RGOS örneklerinin SEM görüntüleri C vitamini miktarı arttıkça tabakalar arası mesafenin arttığını göstermektedir. Bu sonuç RGOS örnekleri içinde RGOS10-3 örneğinin XRD ve FTIR analizleri sonuçları ile de desteklenerek en uygun yapısal özelliklere sahip olan örnek olduğunu göstermektedir.



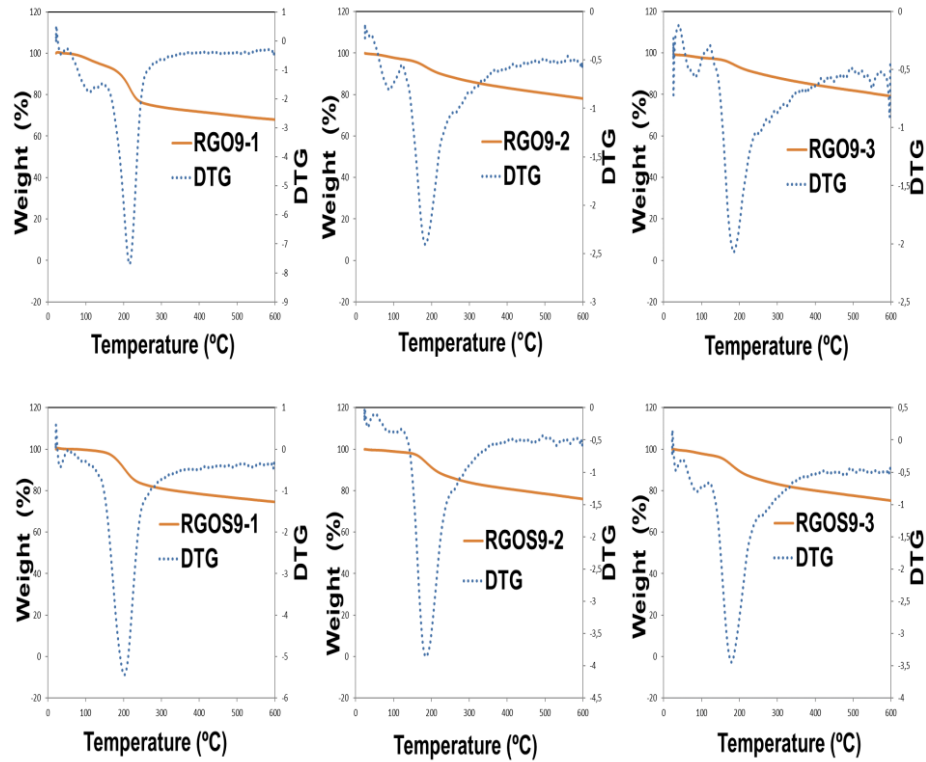
Şekil 3.7. pH ~10 için RGO ve RGOS örneklerine ait SEM görüntüleri (5000X).

3.7. pH ~9 için TGA ve DTG Analiz Sonuçları

Termogravimetrik analiz (TGA), bir kompozit malzemenin ağırlık kaybını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, başka bir deyişle nicel bozulmasını belirlemek için kullanılan yararlı bir tekniktir [43]. Termogravimetri eğrisindeki adımların anlaşılmasını kolaylaştırmak için ise, zamana bağlı kütle değişim hızının izlenebildiği, derivatif termogravimetri (DTG) eğrisi de kullanılmaktadır [44].

RGO ve RGOS örneklerinin termal özellikleri TGA cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. RGO ve RGOS örneklerine ait ağırlık kayıpları (%) Şekil 3.8 (a-f)'de ve aynı örneklerle ait TGA analizine ait termal parametreler Çizelge 3.1' de gösterilmiştir. RGO ve RGOS örnekleri için, 24.3-38.3°C aralığındaki ilk ağırlık kaybı (T_1), örneklerin yapısında

bulunan nemin uzaklaşmasına atfedilmektedir [1] (Çizelge 3.1). 33.9°C ile 109.6 °C arasında görülen ikinci ağırlık kaybı ise (T_2), örneklerin yapısında bulunan H_2O , CO_2 ve CO ' nun ayrışıp uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 179.4-216.4°C aralığında gerçekleşen T_3 sıcaklığındaki üçüncü ağırlık kaybı, oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasına atfedilmektedir [27-38]. Çizelge 3.1' de görüldüğü gibi, RGOS örneklerine göre RGO örnekleri daha fazla ağırlık kaybına uğramıştır, ancak RGO9-1 örneği tüm örnekler içerisinde en az ağırlık kaybı gösteren örnek olmuştur. Ayrıca, RGO numuneleri için C vitamini miktarının artması ile ağırlık kayıpları artmış ve kalıntı miktarı aynı sıcaklıkta C vitamini miktarındaki artışla birlikte azalmıştır. Bu nedenle, RGO9-3' ün termal kararlılığının diğer RGO ve tüm RGOS örneklerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Hem yüksek frekans ve güce sahip olan ultrasonik banyo kullanılarak hem de en yüksek C vitamini miktarı ile sentezlenen örneğin termal olarak daha kararlı olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.



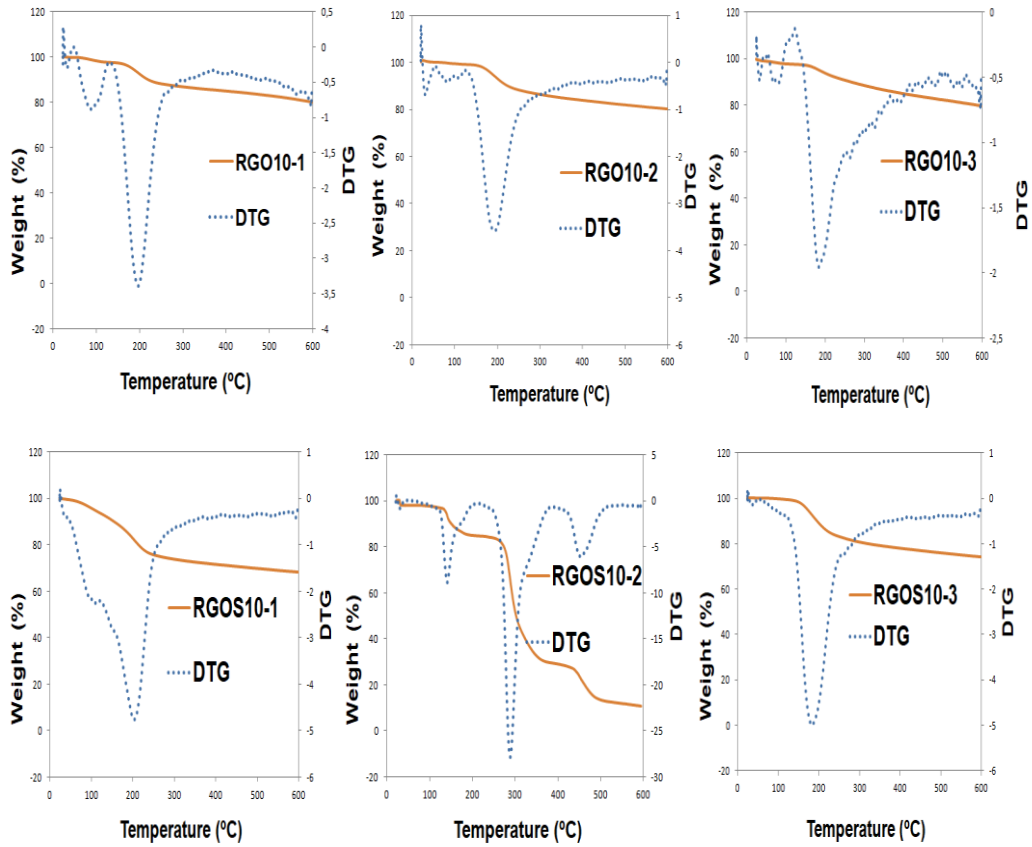
Şekil 3.8. (a) RGO9-1, (b) RGO9-2, (c) RGO9-3, (d) RGOS9-1, (e) RGOS9-2, (f) RGOS9-3 örneklerine ait TGA ve DTG termogramları

Çizelge 3.1. pH ~9 için RGOS ve RGO örneklerine ait termal analiz sonuçları (20 °C/min ısıtma hızında, azot atmosferi altında)

Örnekler	T (°C) Sıcaklık aralığı			600°C' de Ağırlık Kaybı ağ. (%)	600°C' de Kalıntı Miktarı ağ. (%)
	T ₁	T ₂	T ₃		
RG09-1	38.3	109.6	216.4	68.1	31.9
RG09-2	24.3	90.4	183.8	78.1	21.9
RG09-3	25.8	84.4	183.8	79.2	20.8
RGOS9-1	25.1	33.9	201.6	74.6	25.4
RGOS9-2	31.6	93.3	186.8	76.1	23.9
RGOS9-3	33.9	85.9	179.4	75.3	24.7

3.8. pH ~10 için TGA ve DTG Analiz Sonuçları

RGO ve RGOS örneklerinin termal özellikleri TGA cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. RGO ve RGOS örneklerine ait ağırlık kayıpları (%) Şekil 3.9 (a-f)'de ve aynı örneklere ait TGA analizine ait termal parametreler Çizelge 3.2' de verilmiştir. RGO ve RGOS örnekleri için, 21.7-33.3°C aralığındaki ilk ağırlık kaybı (T₁), örneklerin yapısında bulunan nemin uzaklaşmasına atfedilmektedir [1] (Çizelge 3.2). 71.4°C ile 180.6 °C arasında görülen ikinci ağırlık kaybı ise (T₂), örneklerin yapısında bulunan H₂O, CO₂ ve CO' nun ayrışıp uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 183.1-288.64°C aralığında gerçekleşen T₃ sıcaklığındaki üçüncü ağırlık kaybı, oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasına atfedilmektedir [27-38]. RGOS 10-2' de ki T₄ sıcaklığındaki dördüncü ağırlık kaybı uçucu aromatik bileşiklerin oluşumu ve kararlı karbon içerikli kalıntıya atfedilmektedir [45]. Çizelge 3.2' de görüldüğü gibi, pH ~9' da ki sonuçlara benzer şekilde RGOS örneklerine göre RGO örnekleri daha fazla ağırlık kaybına uğramıştır, ancak RGOS10-2 örneği tüm örnekler içerisinde en az ağırlık kaybı gösteren örnek olmuştur. Ayrıca, RGO numuneleri için C vitamini miktarının artması ile ağırlık kayıpları azalmıştır ve kalıntı miktarı aynı sıcaklıkta C vitamini miktarındaki artışla birlikte azalmıştır. Tüm örnekler içerisinde RGOS10-2' nin en yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.9. (a) RGO10-1, (b) RGO10-2, (c) RGO10-3, (d) RGOS10-1, (e) RGOS10-2, (f) RGOS10-3 örneklerine ait TGA ve DTG termogramları

Çizelge 3.2. pH ~10 için RGOS ve RGO örneklerine ait termal analiz sonuçları (20 °C/min ısıtma hızında, azot atmosferi altında)

Örnekler	T (°C) Sıcaklık aralığı			600°C' de Ağırlık Kaybı ağ. (%)	600°C' de Kalıntı Miktarı ağ. (%)
	T ₁	T ₂	T ₃		
RGO10-1	21.8	87.3	190.9	80.4	19.9
RGO10-2	31.3	83.7	184.2	80.1	19.6
RGO10-3	32.6	71.4	183.1	79.9	20.2
RGOS10-1	31.6	110.3	204.2	68.2	31.8
RGOS10-2	30.7	141.2	288.6	80.2	10.9
RGOS10-3	33.34	180.6	---	74.6	25.4

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, yeni ve zararsız bir indirgeyici olan C vitamini kullanılıp, en iyi yapısal ve termal özelliklere sahip RGO örnekleri sentezlemek için; reaksiyona etki eden faktörlerden sonikasyon türü (ultrasonik banyo ve ultrasonik prob), C vitamini miktarı ve farklı pH değerleri olmak üzere üç farklı parametrenin etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenmiştir:

1-FTIR analiz sonuçlarına göre; pH ~9' da RGO9-1 ve RGOS9-3, pH ~10' da RGO10-1, RGO10-2 ve RGOS10-2, RGOS10-3 indirgenme sonucu elde edilen fonksiyonel grupların belirli dalga sayılarındaki pikleri belirgin olarak ortaya çıkmıştır.

2-XRD analiz sonuçlarına göre; pH ~9' da RGO9-1 ve RGOS9-3, pH ~10' da ise RGO10-1, RGO10-2 ve RGOS10-3 indirgenme sonucu elde edilen amorf yapıyı sergilemişlerdir.

3-SEM analiz sonuçlarına göre; pH ~9' da RGO9-1 ve RGOS9-3 örneklerinin, pH ~10' da ise RGO örnekleri için önemli bir fark gözlenmemiş olup RGOS10-3 örneğinin tabakaları birbirinden daha ayrılmış bir görüntü sergilemiştir.

4- TGA ve DTG analiz sonuçlarına göre; en az kalıntı miktarı RGOS10-2 örneğinde görüldüğünden, en yüksek termal kararlılığa sahip olan örneğin ultrasonik prob yardımı ile ortalama C vitamini içeriğinde sentezlenen örnek olduğu belirlenmiştir. pH ~9 ile ~10' da farklı deneysel parametrelerde sentezlenen RGO örnekleri karşılaştırıldığında yine en yüksek termal kararlılığa RGOS10-2 örneğinin sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Park S., An J., Potts J.R., Velamakanni A., Murali S., and Ruoff R.S. (2011). Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*, 49, 3019-3023.
- [2] Pei S. and Cheng H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50, 3210–3228.
- [3] Konios D., Stylianakis M. M., Stratakis E. and Kymakis E. (2014). Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 108–112.
- [4] Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P. and Bieloshapka I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145-154.
- [5] Zhang J., Yang H., Shen G., Cheng P., Zhang J., and Guo S. (2010). Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chemical Communications*, 467, 1112-1114.
- [6] Kuilla T., Bhadrab Yaoa S. D., Kimc N. H., Bosed S., and Leea J.H. (2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science* 35, 1350–1375.
- [7] Rivero G., Va'zquez A., and Manfredi L. (2009). Resol/Montmorillonite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization, Wiley Periodicals. Inc. *J Appl Polym Sci*, 114, 32–39.
- [8] Jiang W., Chen H- S. and Chen Y. (2006). Nanocomposites from Phenolic Resin and Various Organo-Modified Montmorillonites, Preparation and Thermal Stability. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 5336–5343.
- [9] Byun H. Y., Choi M. H. and Chung I.J. (2001). Synthesis and Characterization of Resol Type Phenolic Resin/Layered Silicate Nanocomposites. *Chem. Mater*, 13, 4221-4226.
- [10] Patole A. S., Patole S.P., Jung S.Y., Yoo J. B., An J.H. and Kim T.H. (2012). Self assembled graphene/carbon nanotube/polystyrene hybrid nanocomposite by in situ microemulsion polymerization. *European Polymer Journal*, 48, 252–259.

- [11] Bianco A., Cheng H. M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R. H., Koratkar N. and Zhang J. (2013). All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1-6.
- [12] Radic S., Geitner N. K., Podila R., Kakinen A., Chen P. Y., Ke P. C., and Ding F. (2013). Competitive Binding of Natural Amphiphiles with Graphene Derivatives. *Scientific Reports*, 3.
- [13] Eda G., Fanchini G. and Chhowalla M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3,5, 270-274.
- [14] Park S. and Ruoff R., (2009). Chemical methods for the production of graphene. *Nature Nanotechnology*, 4: 217-224.
- [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. and Menendez R., (2013). Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the hummers and brodie methods. *Carbon*, 65, 156 –164, 2013.
- [16] Brodie B. C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 149, 249-259.
- [17] Staudenmaier L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 2, 31, 1481 -1487.
- [18] Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W. and Ruoff R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39, 1, 228-240.
- [19] Chen J., Yao B. W., Li C. and Shi G. Q. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229.
- [20] Xie L. S., Sha J., Ma Y. L., and Han J. J. (2013). Thermal Reduction of Graphene Oxide in Organic Solvents for Producing Colloidal Suspensions of Reduced Graphene Oxide Sheets. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 21, 10, 901 -915.
- [21] Chua C. K., and Pumera M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43, 1, 291- 312.
- [22] Chen W., Yan L. ve Bangal P. R., (2010). Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfurcontaining compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 47, 19885-19890.

- [23]Arbuzov A. A., Tarasov P. B. and Muradyan V. E. (2012). Synthesis of few-layer graphene sheets via chemical and thermal reduction of graphite oxide. Proceedings of the International Conference Nanomaterials. Applications and Properties, Sumy State Unive, Sumy, Ukraine.
- [24]Hanifah M. F. R., Jaafar J., Aziz M., Ismail A. F., Rahman M. A. and Othman M.H.D. (2015). Synthesis of graphene oxide nanosheets via modified hummers' method and its physicochemical properties. *Jurnal Teknologi*, 74, 1, 189-192.
- [25]Koçak B. (2016). Grafenle modifiye camısı karbon elektrot kullanarak dikofol ve klorpirifosun Dpadsv yöntemiyle tayini. Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalında, Gazi Üniversitesi.
- [26]Gao J., Liu F., Liu Y. L., Ma N., Wang Z. Q. and Zhang X. (2010). Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid. *Chemistry of Materials*, 22, 7, 2213- 2218.
- [27]Fernandez-Merino M. J., Guardia L., Paredes J. I., Villar-Rodil S., Solis-Fernandez P., MartinezAlonso A., and Tascon J. M. D. (2010). Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 14, 6426-6432.
- [28]Alibeyli R., Ata A. and Topaç E. (2014). Reduced Graphene Oxide Synthesis via Improved Hummers Method. Gebze Institute of Technology, Nanotechnology Research Center, ISITES2014 Karabük, Gebze/Kocaeli Turkey.
- [29]Shan C., Yang H., Song J., Han D., Ivaska A. and Niu L. (2009). Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene. *Analytical Chemistry*, 81, 6, 2378-82.
- [30]Xu H., Zeiger B.W. and Suslick K.S.(2013). Sonochemical Synthesis of Nanomaterials. *Chem. Soc. Rev*, 42, 2555.
- [31]Oh W. Ch., Chen M. L., Zhang K., Zhang F. J. and Jang, W. K. (2010). The Effect of Thermal and Ultrasonic Treatment on the Formation of Graphene-oxide Nanosheets. *Journal of the Korean Physical Society*, 4, 56, 1097-1102.
- [32]An X., Simmons T., Shah R., Wolfe C., Lewis K. M., Washington M., Nayak S. K., Talapatra S. and Kar, S. (2010). Stable Aqueous Dispersions of

- Noncovalently Functionalized Graphene from Graphite and their Multifunctional High-Performance Applications. *Nano Letters*, 10, 4295-4301.
- [33] Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T. and Ruoff R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558-1565.
- [34] Stengl V., Popelková D. and Vlácil P. (2011). TiO₂-Graphene Nanocomposite as High Performance Photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 25209- 25218.
- [35] Hummers W. S. and Offeman R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339.
- [36] Thakur S. and Karak N. (2012). Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon*, 50, 5331-5339.
- [37] Kong D., Le L.T., Li Y., Zunino J.L. and Lee W. (2012). Temperature-dependent electrical properties of graphene inkjet-printed on flexible materials. *Langmuir*, 28, 37, 13467-13472.
- [38] Zhu C., Guo S., Fang Y. and Dong S. (2012). Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 4, 4, 2429-2437.
- [39] Hu J., Jia X., Li C., Ma Z., Zhang G., Sheng W., Zhang X., and Wei Z. (2014). Effect of interfacial interaction between graphene oxide derivatives and poly (vinylchloride) upon the mechanical properties of their nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 49, 2943-2951.
- [40] Safarpour M., Khataee A. and Vatanpour V. (2015). Thin Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane Modified by Reduced Graphene Oxide/TiO₂ With Improved Desalination Performance. *Journal of Membrane Science*, 489, 43–54.
- [41] Petit C. and Bandoz T. J., (2009). MOF–Graphite Oxide Composites: Combining The Uniqueness of Graphene Layers and Metal–Organic Frameworks. *Advanced Materials*, 21, 4753–4757.
- [42] Bora C., Bharali P., Baglari S., Dolui S.K. and Konwar B.K. (2013). Strong and Conductive Reduced Graphene Oxide/Polyester Resin Composite Films with

Improved Mechanical Strength, Thermal Stability and its Antibacterial Activity. Composite Science Technology, 87, 1–7.

- [43] Aguilar F.J.C., R.-Moreno M.J., T.-Jurado L. and B.-Ramírez H. (2014). Low pressure and low temperature synthesis of polyamide-6 (PA6) using Na^0 as catalys. Materials Letters, 136, 388–392.
- [44] Chiu F.-C. and Huang I.-N. (2012). Phase morphology and enhanced thermal/mechanical properties of polyamide 46/graphene oxide nanocomposites. Polymer Testing, 31, 953–962.
- [45] Hasan M. and Lee M. (2014). Enhancement of the thermo-mechanical properties and efficacy of mixing technique in the preparation of graphene/PVC nanocomposites compared to carbon nanotubes/PVC. Pro Nat Sci-Mater, 24, 579–587.

EK

Proje süresince elde edilen verilerden hazırlanan çalışma uluslararası indeksli “The International Journal of Engineering and Science (IJES)” dergisinde 11.08.2018 tarihinde yayınlanmıştır. Böylece, bu proje ile gerçekleştirilen bilimsel etkinlik akademik çıktıya dönüştürülmüştür.

The International Journal of Engineering and Science (IJES)
 || Volume || 7 || Issue || 8 Ver. II || Pages || PP 75-79 || 2018 ||
 ISSN (e): 2319 – 1813 ISSN (p): 23-19 – 1805



Comparison of Two Different Ultrasonic Devices (Ultrasonic Bath and Ultrasonication) Used in Synthesis of Reduced Graphene Oxide

Meryem Göktaş¹, Ferda Mindivan²

¹Biotechnology Application and Research Center, Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, Turkey
 Vocational College, Department of Metallurgy, Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, Turkey

²Biotechnology Application and Research Center, Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, Turkey
 Corresponding Author: Meryem Göktaş

ABSTRACT

The present work reported the comparison of the effectiveness of both ultrasonic bath and ultrasonication for synthesis of reduced graphene oxide and vitamin C was used as a reducing agent. Samples obtained from using ultrasonic bath and ultrasonication was coded as RGO and RGOS, respectively. Experimental results indicated that the RGO samples showed better thermal stability and had more dispersed layered structure than RGOS samples because ultrasonic bath generated better dissociation than ultrasonication.

KEYWORDS - Reduced graphene oxide, thermal stability, ultrasonic bath, ultrasonication, vitamin C.

Date of Submission: 27-07-2018

Date of acceptance: 11-08-2018

I. INTRODUCTION

Graphene and its derivatives, in particular graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide are interest due to their extraordinary properties (thermal conductivity, mechanical, electronic properties and huge surface area), and various application areas in the composites [1, 2]. Natural graphite is abundantly available in nature and GO is produced by the oxidative treatment of graphite by Hummers method [2]. GO is an oxidized graphene sheet and has epoxy, hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups [3]. The reduced graphene oxide sheets are usually considered as one kind of chemically derived graphene [2] and significant amounts of epoxy and carbonyl groups are removed by producing the reduced graphene oxide [1]. Hydrazine hydrate, dimethyl hydrazine, hydroquinone and sodium borohydride are the most commonly used hazardous or toxic reducing agents for graphene oxide (GO) reduction [1, 4]. Therefore, it was necessary to the reduction of GO by environment-friendly methods [5]. To this aim, vitamin C for synthesis of the reduced graphene oxide was used and effect of the ultrasonic devices on the structural and thermal properties of obtained samples was investigated. In this study, ultrasonic experiments were carried out in both ultrasonic bath and ultrasonication for the reason that the sonochemical power of the individual instruments affected differently into the reaction system [6].

II. MATERIALS AND METHODS

The GO was synthesized using the modified Hummers method [7, 8] to which the details of the process were given previously [9]. To prepare the RGO, 0.5 g of GO was dispersed into 100 ml of distilled water with both ultrasonic bath and ultrasonication for comparison. The pH of the GO suspension was adjusted to -9 by using NH₃. The different weights of vitamin C (0.5, 0.75 and 1g) were added to the mixture and were kept at 97°C for 8 hours under constant stirring. By changing the weight ratios of the vitamin C and ultrasonic devices, a series of samples were prepared and Table 1 showed their codes. Fig. 1 presented digital images of the ultrasonic bath and ultrasonication used in the present study. The different ultrasonic devices used in the present study were procured from Bandelin electronic GmbH & Co. KG, Berlin. The ultrasonic bath (Model RK 106) has an operating frequency of 35 kHz and power dissipation as 120 W. The ultrasonication (Model MD2070) has an operating frequency of 20 kHz and rated power output of 70 W. The obtained RGO and RGOS samples were characterized using Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR, Spectrum 100, Perkin Elmer, in the range of 4000–400 cm⁻¹), X-Ray Diffraction (XRD, PAN analytical, Empyrean in the range of 5–30°) and Thermogravimetric analysis (TGA). TGA was carried out under nitrogen atmosphere using a TGA instrument (STA 409, Netzsch) at a heating rate of 20°C min⁻¹ from 25°C to 600°C. The surface morphology was examined by a Scanning Electron Microscopy (SEM, Supra 40VP, Zeiss).