



Makale / Research Paper

Termal Olarak İndirgenen Grafen Oksidin Özelliklerinin İstatistiksel Analizi

Ömer Faruk DİLMAÇ^{a*}, Barış ŞİMŞEK^b

^{a,b}Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Çankırı/TÜRKİYE
ofdilmac@karatekin.edu.tr

Received/Geliş: 23.06.2021

Accepted/Kabul: 19.08.2021

Öz: Bu çalışmada, Hummers yöntemi ile sentezlenen grafen oksidin vakum ve atmosfer basıncı altında termal indirgenmesi Taguchi deney tasarımı ile gerçekleştirilmiştir. Vakum ve atmosfer basıncı altında termal indirgenen grafen oksidin kimyasal indirgenen grafen okside göre sırası ile %36,84 ve %42,31 değerlerinde daha yüksek ID/IG değerine (D piki yoğunluğu/G piki yoğunluğu) sahip olduğu belirlenmiştir. Vakum ve atmosfer basıncı altında termal ve kimyasal indirgenen grafen oksidin ise sadece kimyasal indirgenen grafen okside göre sırası ile %36,17 ve %43,93 daha yüksek ID/IG değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Vakum ve atmosfer basıncı altında termal indirgenen grafen oksidin kimyasal indirgenen grafen okside göre sırası ile %72,19 ve %74,58 daha yüksek karbon oksijen oranına (bir başka deyişle daha yüksek indirgeme derecesine) sahip olduğu gözlemlenmiştir. Vakum (VRGO) ve atmosfer basıncı (ARGO) altında termal ve kimyasal indirgenen grafen oksidin ise kimyasal indirgenen grafen okside göre sırası ile %74,56 ve %78,92 daha yüksek karbon oksijen oranına sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar, en yüksek indirgenme derecesine sahip grafen oksit elde etmek için kimyasal olarak indirgenen grafen oksidin atmosfer basıncı altında önce termal ve sonrasında hidrojen indirgenmesi sürecinin uygulanması gerektiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: İstatistiksel analiz; Grafen oksit (GO); Kimyasal indirgeme; Termal indirgeme

Statistical Analysis of Thermal Reduced Graphene Oxide Properties

Abstract: In this study, thermal reduction of graphene oxide synthesized by Hummers method under vacuum and atmospheric pressure was carried out with Taguchi experimental design. It was determined that the thermally reduced graphene oxide under vacuum and atmospheric pressure had a higher ID/IG value (D peak density/G peak density) of 36.84% and 42.31%, respectively, compared to chemically reduced graphene oxide. It was also determined that the thermal and chemically reduced graphene oxide under vacuum and atmospheric pressure had higher ID/IG values of 36.17% and 43.93%, respectively, compared to the only chemically reduced graphene oxide. It was observed that the thermally reduced graphene oxide under vacuum and atmospheric pressure had a higher carbon-oxygen ratio of 72.19% and 74.58%, (in other words, a higher reduction degree) compared to the chemically reduced graphene oxide, respectively. It was concluded that the thermal and chemically reduced graphene oxide under vacuum (VRGO) and atmospheric pressure (ARGO) had a higher carbon-oxygen ratio of 74.56% and 78.92%, than chemically reduced graphene oxide, respectively. The obtained results showed that in order to obtain graphene oxide with the highest reduction degree, the chemically reduced graphene oxide should be first thermally and then hydrogen reduction process under atmospheric pressure.

Keywords: Statistical analysis; Graphene oxide (GO); Chemical reduction; Thermal reduction

1. Giriş

Novoselov ve ark. [1] tarafından mekanik pullanma yöntemi ile elde edilen tek tabakalı grafenin üstün mekanik, elektrik ve optik özellikleri son yıllarda grafeni en umut vaat eden nano

Bu makaleye atf yapmak için

Dilmaç, Ö.F., Şimşek, B., "Termal Olarak İndirgenen Grafen Oksidin Özelliklerinin İstatistiksel Analizi" El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2021, 8(3); 1123-1134.

How to cite this article

Dilmaç, Ö.F., Şimşek, B., "Statistical Analysis of Thermal Reduced Graphene Oxide Properties" El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2021, 8(3); 1123-1134.

ORCID ID: ^a0000-0002-9660-0638; ^b0000-0002-0655-4368

malzemelerden biri yapmıştır. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile grafen ince film halinde elde edilebilmekte [2] ve üretim miktarı kısıtlı kalmaktadır [3]. Büyük ölçekte grafen üretimi için tercih edilen yöntem ise öncelikle Hummers yöntemi ile grafen oksidi elde etmek [4] ve daha sonra kimyasal, termal yahut biyolojik [5] olarak grafen oksidi indirgemektir [6]. Kimyasal indirgemedede en çok kullanılan kimyasallar hidrazin ve sodyum bor hidrürdür [7] ancak bu kimyasallar sırası ile kanserojen ve toksik malzemelerdir [8]. Bu nedenle araştırmacılar alternatif indirgeme yöntemleri üzerine odaklanmışlardır [9]. Alternatif indirgeme yöntemleri arasında L-askorbik asit ve glikoz gibi yeşil kimyasallar kullanmak [10] yer alırken; bu yöntemler grafen oksidin düşük deoksijenasyonu [8] veya ürünün yeterince saflaştırılamaması gibi problemlere sahiptir [11]. Termal indirgeme yöntemleri özellikle düşük safsızlıkta indirgenmiş grafen oksit eldesi için öne çıkmaktadır [12]. Termal indirgeme yöntemlerinin tercih edilme sebeplerinden biride uygulama sırasında grafenin kusurlu yapısında iyileşme belirlenmesidir [13-15].

Termal indirgenen grafen oksit yüksek karbon içeriği ve yüksek elektrik iletkenliği, elektronik uygulamalar için özellikle tercih edilmektedir. Termal indirgeme işlemi sırasında süreç işletim koşullarının grafen oksidin indirgeme derecesi üzerindeki etkisi olduğu bilinmektedir. Grafen oksit sentezi sırasında deney tasarım yöntemlerinin kullanılması kullanılan kimyasallar ile elde edilen ürünün özellikleri arasındaki ilişkiyi ortaya koymakta oldukça etkilidir. Deney tasarım yöntemleri termal indirgeme yönteminin etkinliğini artırabilir ve işletim parametrelerinin indirgenmiş grafen oksit özellikleri üzerindeki etkisinin ortaya çıkmasını sağlayabilir.

Bu amaçla çalışmada, termal indirgenmiş grafen oksit prosesi çıktısı ID/IG değeri (D piki yoğunluğunun G piki yoğunluğuna oranı) ve C/O değeri (Karbonun oksijene atomik oranı), bu çıktılar üzerinde etkili faktörler ise sırası ile hidrojen akış hızı, reaksiyon süresi ve reaktör sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu faktörlerin seviyeleri ise sırası ile 5 ve 10 sscm, 15 ve 30 dakika, 900°C ve 950°C olarak belirlenmiştir. Bu faktörlerin vakum ve atmosfer basıncı altında termal indirgenmiş grafen oksit özellikleri üzerindeki etkilerinin analizi çalışmanın ana hedefini oluşturmaktadır. Taguchi yöntemi ile oluşturulan deney tasarımı dikkate alınarak deneyler tamamlanmıştır. Proses yanıtı- kalite kriteri-Raman haritalaması ile elde edilmiş Raman spektrumlarındaki D-piki ve G piki pozisyonları ve ortalama D-pikinin yoğunluğunun G-piki yoğunluğuna oranı olarak belirlenmiştir. G-piki ve 2D-piki pozisyonları, elde edilen malzemenin indirgenmiş grafen oksit olup olmadığının belirlenmesinde ve ürün kusurluluğu hakkında bilgi edinmek için kullanılmıştır. SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskobu-enerji yayımlı x ışını analizi) analizi ise grafen oksidin indirgeme derecesini gösteren karbon oksijen atomik oranını belirlemek için kullanılmıştır. Ana etkiler grafiği ile faktör etkileri analiz edilmiş ve son olarak termal ve kimyasal indirgeme performansı kıyaslanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

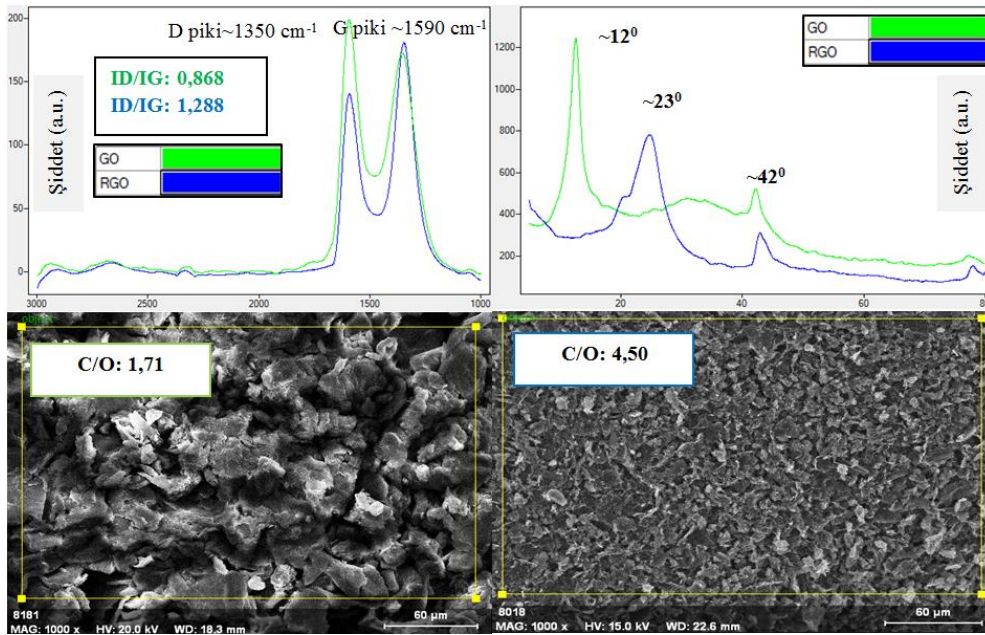
Deneylerde Merck firmasından temin edilen %99'un üzerinde ekstra saf grafit kullanılmıştır. Deney sırasında sıcaklığın sabit tutulması için deneylerin her aşamasında soğutmalı su sirkülatörü kullanılmıştır. Yine Merck firmasından temin edilen NaNO_3 , H_2SO_4 (95-98%) ve KMnO_4 (99%) grafitin oksidasyonu için kullanılmıştır. Metal iyonlarının uzaklaştırılması için HCl (37% Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Termal indirgeme işlemi Grafenbiotech firmasında, Raman spektroskopisi ve SEM-EDX analizleri Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (NABİLTEM)'de yapılmıştır.

2.2. Hummers Yöntemi ile Kimyasal Olarak GO ve RGO Sentezi

115 ml Sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisine 5 g grafit ile 2,5 g sodyum nitrat (NaNO_3) eklenmiş ve

manyetik karıştırıcı ile 5°C’de karıştırılmıştır. Daha sonra 15 g potasyum permanganat (KMnO₄) yavaşça reaktöre eklenmiştir. Potasyum permanganat ilavesi esnasında asıltı sıcaklığı soğutmalı su sirkülatörü ile 5°C’nin altında tutulmuştur. Çözelti sıcaklığı önce 35 °C’ye çıkarılmış ve 2 saat daha karıştırılmıştır. Ardından ultra saf su yavaşça reaktöre eklenmiştir. Daha sonra çözelti sıcaklığı 95°C ye çıkarılmıştır ve 1 saat daha karıştırılan çözeltiye reaksiyonu durdurmak için %30’luk hidrojen peroksit (H₂O₂) içeren su çözeltiye eklenmiştir. Son olarak, çökelmeyi hızlandırmak amacıyla ve metal iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile HCl çözeltisi (1/10 v/v) ilave edilmiş ve numune etüvde 50°C’de 24 saat kurutulmuştur. İndirgenmiş grafen oksit (RGO) eldesi için 6 g grafen oksit (GO) 200 ml distile su içerisinde 3 saat ultrasonik banyoda dispers edilmiş ve 2 g sodyum bor hidrür ilave edilmiştir. 12 saat boyunca 80°C’de karıştırılmış, daha sonra vakumlu etüvde kurutulmuştur [7, 9].

GO ve RGO numunelerin Raman spektrumları sırasıyla 1590 cm⁻¹’de G bandı ve 1350 cm⁻¹’de D bandı göstermektedir [7, 9]. Uyarı dalga boyu ve uyarı lazer enerjisi 532 nm ve 10mV olarak seçilmiştir. RGO’nun D bandı şiddetindeki artış indirgemenin başarılı olduğunu göstergesidir (Şekil 1a). Numunelerin X-Işını kırınım desenleri (XRD) incelendiğinde (002) düzlemini 12° civarında oldukça şiddetli bir pik ve (100) düzlemini 42° civarında zayıf bir pik göstermektedir [16]. 12° civarında yer alan pikin 23° ‘ye kayması indirgemenin başarılı olduğunu göstermektedir [9]. Hummer’s metoduyla GO ve RGO sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğini XRD analizi kanıtlamaktadır (Şekil 1b). GO ve RGO için karbonun oksijene oranı 60 µm için elementel analiz yapılarak belirlenmiştir [7, 9] (Şekil 1c ve 1d). RGO numunesindeki karbonun oksijene atomik oranındaki artış yine indirgemenin başarılı olduğunu göstergesidir.



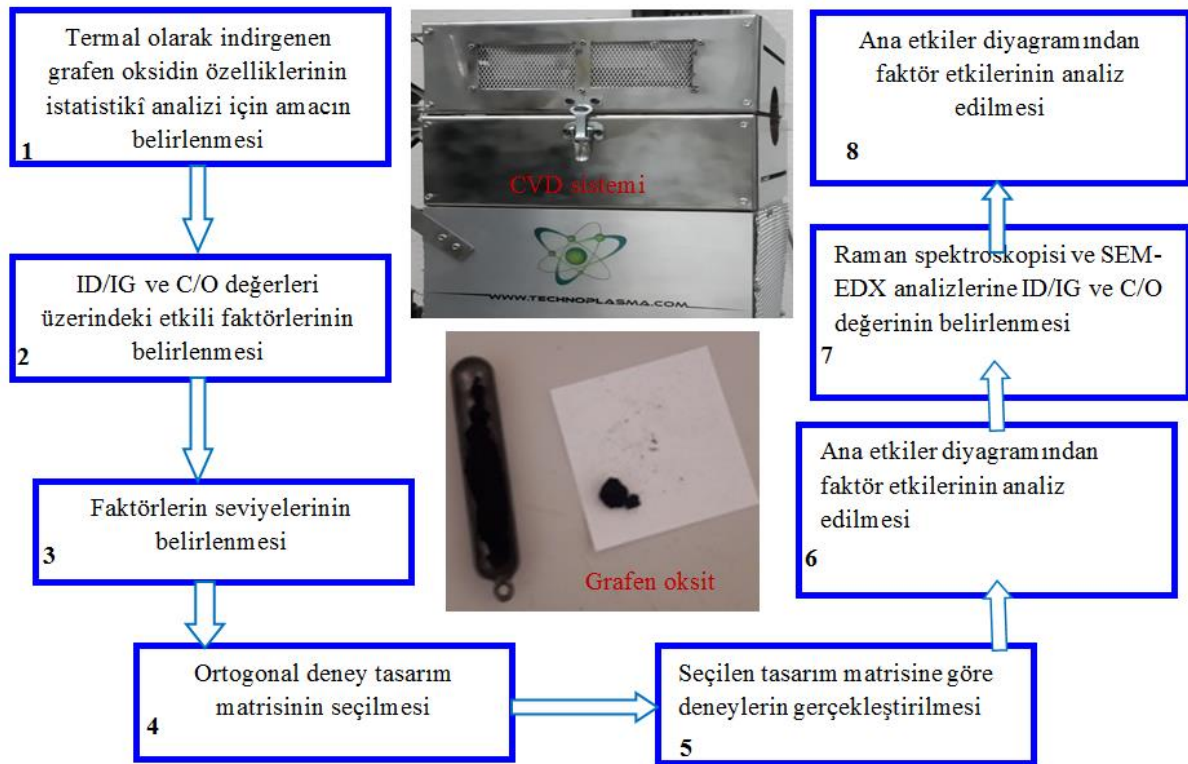
Şekil 1. a) GO ve RGO Raman analizi, b) GO ve RGO XRD analizi, c) GO SEM-EDX analizi d) RGO SEM-EDX analizi

2.3. Metot

Taguchi yöntemi; yanıtlar ile faktörlerin doğrusal ilişkisi üzerine kurulu, faktörlerin yanıtlar üzerindeki etkisinin analizine imkân veren deney tasarım yöntemlerinden biridir [9]. Cevap yüzey yöntemi veya tam faktöriyel tasarım yöntemlerine göre çok daha az deney sayısı içermesi sebebi ile araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir [9]. Ön deneyler ve termal indirgeme ile üretim süreleri

dikkate alındığında ana tasarım matrisi vakum ve atmosfer basıncı altında termal indirgeme için L_4 (2^3) olarak belirlenmiştir. Tüm deneyler belirlenen koşum sırasına göre yapılmıştır.

Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ve RGO kayıkçık içerisine yerleştirilerek fırın kapatılmış ve termal indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. İndirgeme gazı hidrojen olarak seçilmiş ve yüksek sıcaklıklarda grafen oksidin indirgemesi sağlanabilmektedir. Termal indirgeme için kullanılan plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar çöktürme (PECVD) cihazı hidrojen tüpü, fırın, kuvars cam, soğutma fanından oluşmaktadır. Hidrojenin akış hızı kontrolü bulunmaktadır. Termal indirgeme öncesi grafen oksit numunesinin temizlenmesi amacı ile 15 dakika Argon gazı 100 sscm ile gönderilmiştir. Soğutma işlemi fan kullanmaksızın oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. Oda sıcaklığında soğutulmadan önce 15 dakika argon gazı H_2 gazının reaktörden uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Kayıkçık içinde termal indirgeme ile elde edilen indirgenmiş grafen oksit ivedilikle petri kabı üzerine alınmış ve Raman spektroskopisi ile taramalı elektron mikroskobu enerji yayımlı X-ışını analizi (SEM-EDX) ile analiz edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Önerilen akış diyagramı

3. Deneysel Koşulların Tanımlanması

GO ve kimyasal olarak indirgenen RGO'nun termal indirgeme için belirlenen proses çıktısı ID/IG (D piki yoğunluğunun G piki yoğunluğuna oranı) ve C/O (karbonun oksijene atomik oranı) değeridir. RGO'nun kimyasal indirgemesi için literatürde yer alan en yüksek indirgeme oranına sahip sodyum bor hidrür kullanılmıştır. Termal indirgeme için belirlenen çıktılar üzerinde etkili parametreler vakumlu basınç altında sırası ile hidrojen akış hızı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Her biri iki seviyeli 3 faktör Tablo 1'e aktarılmıştır. Karşılaştırma için kimyasal indirgenen grafen oksidin termal indirgemesi sağlanmıştır. Deney tasarımı olarak L_4 ortogonal dizini seçilmiştir ve kodlanmamış deney tasarımı matrisi Tablo 1'e aktarılmıştır.

Tablo 1. L₄ deney tasarımı matrisi (Vakumlu basınç altında)

Deney No.	Kodlanmış Seviyeler			Kodlanmamış Seviyeler		
	A	B	C	H ₂ (sscm)	H ₂ (min)	Fırın Sıcaklığı (°C)
VGO1	1	1	1	5	15	900
VGO2	1	2	2	5	30	950
VGO3	2	1	2	50	15	950
VGO4	2	2	1	50	30	900
VRGO	2	2	2	50	30	950

Atmosfer basıncı altında termal indirgeme için belirlenen çıktılar üzerinde etkili parametreler sırası ile hidrojen akış hızı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Her biri iki seviyeli 3 faktör Tablo 2'ye aktarılmıştır. Deney tasarımı matrisi olarak L₄ ortogonal dizini seçilmiştir ve deney tasarımı matrisi Tablo 2'ye aktarılmıştır.

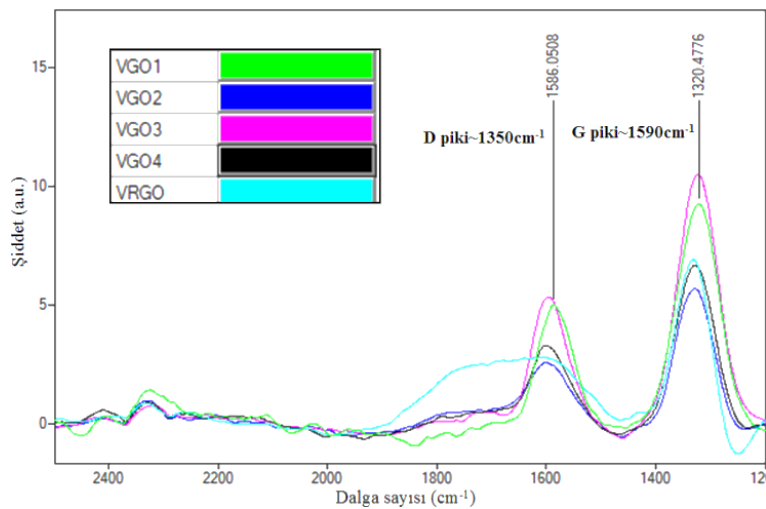
Tablo 2. L₄ deney tasarımı matrisi (Atmosfer basıncı altında)

Deney No.	Kodlanmış Seviyeler			Kodlanmamış Seviyeler		
	A	B	C	H ₂ (sscm)	H ₂ (min)	Fırın Sıcaklığı (°C)
AGO1	1	1	1	10	15	900
AGO2	1	2	2	10	30	950
AGO3	2	1	2	100	15	950
AGO4	2	2	1	100	30	900
ARGO	2	2	2	100	30	950

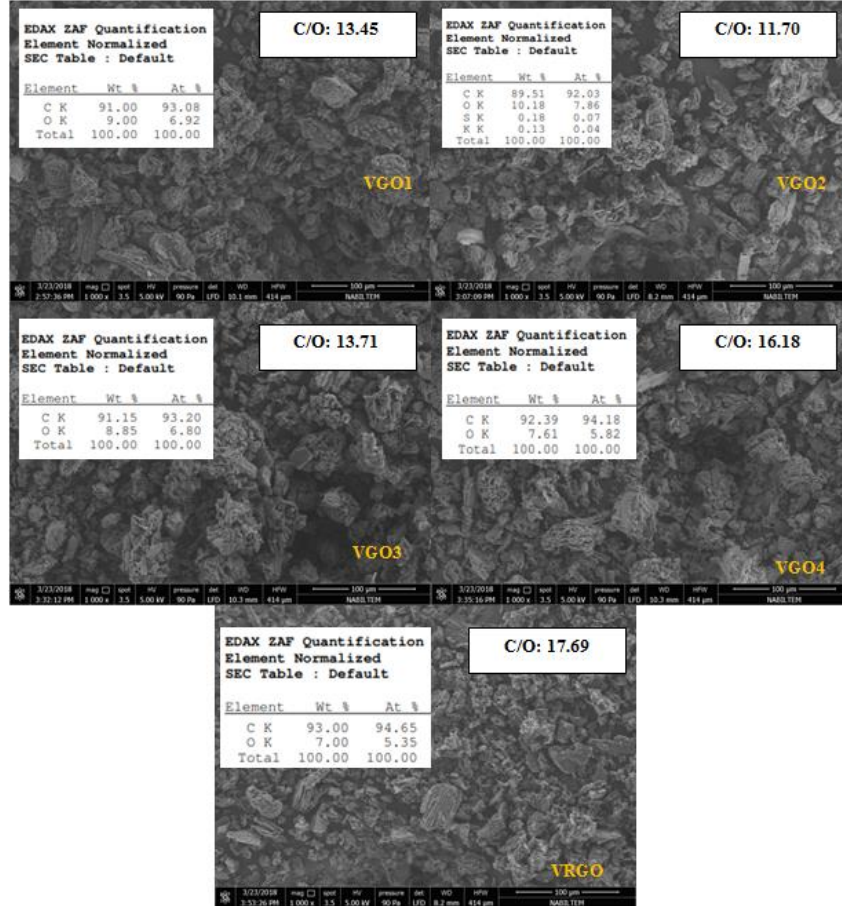
4. Bulgular ve Tartışma

4.1. Raman Spektroskopisi ve SEM-EDX Analizleri (Vakumlu Basınç Ortamında)

Her deney koşumu için kayıkçık içine konulan GO ve RGO numunesi vakumlu basınç ortamında termal olarak indirgenmiş, Raman spektroskopisi analizleri elde edilmiş ve deney sonuçları Şekil 3'e aktarılmıştır. Sonuçlar, literatür ile örtüştüğü üzere sentezlenen indirgenmiş grafen oksit numunelerinin Raman deseninde 1350 cm⁻¹'de D piki, 1590 cm⁻¹'de G piki göstermiştir. D bandı, yapısal kusurlar ve düzensizlik nedeniyle ortaya çıkmakta, buna karşın G bandı ise sp² karbon atomlarının birinci dereceden Raman saçılmasından oluşan E_{2g} moduna karşılık gelmektedir [8, 16].

**Şekil 3.** Vakumlu basınç ortamında indirgenen grafen oksit numunelerinin Raman analizi

GO'nun indirgenmesi sırasında yüzeysel kusurların artması ile D-bandı şiddetinin artması ve buna mukabil RGO numunesi ID/IG değerinin GO numunesine göre daha yüksek olması beklenir. Vakumlu basınç ortamında indirgenen GO numunelerin Raman desenleri analiz edildiğinde ID/IG oranının tüm deneylerde 1'den büyük olması, tüm deneylerde indirgenmiş grafen oksit elde edildiğine işaret etmektedir. Benzer şekilde her deney koşumu için termal indirgenen GO ve RGO numunesi SEM-EDX ile analizleri edilmiş ve görüntüleri Şekil 4'e aktarılmıştır. 100 µm için belirlenen karbon oksijen atomik oranları yine Şekil 4'de yer almaktadır. Termal indirgeme sonucu GO yapısında bulunan hidroksil ve epoksi gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların azalması ve numunelerdeki oksijen içeriğinin düşmesi beklenir [6]. Dolayısıyla termal olarak indirgeme başarısı bir bakıma yüksek karbon oksijen oranı ile ilişkilendirilir.

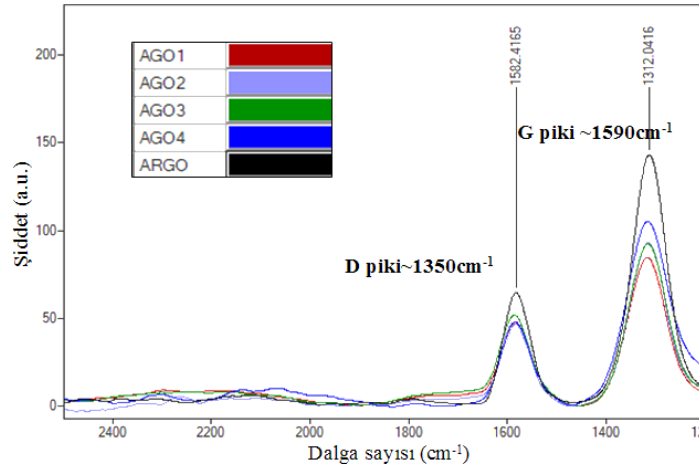


Şekil 4. Vakumlu basınç ortamında indirgenen grafen oksit numunelerin SEM-EDX analizi

4.2. Raman Spektroskopisi ve SEM-EDX Analizleri (Atmosfer Basıncı Ortamında)

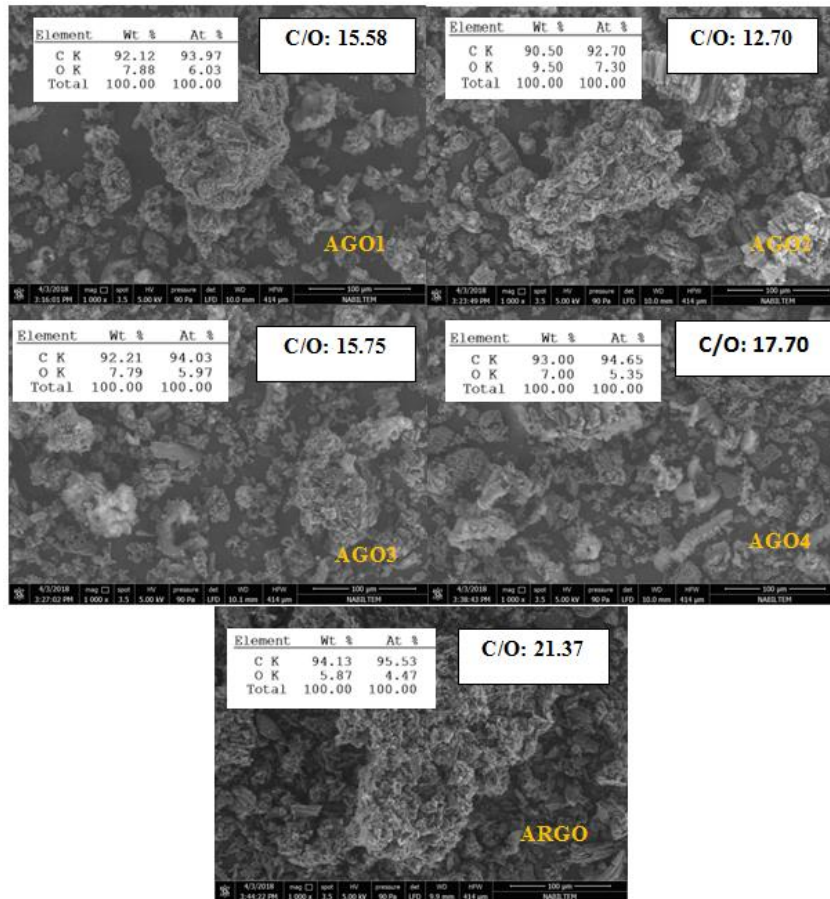
Her deney koşumu için kayıkçık içine konulan GO ve RGO numunesi atmosfer basıncı ortamında termal olarak indirgenmiş, Raman spektroskopisi analizleri elde edilmiş ve deney sonuçları Şekil 5'e aktarılmıştır. ID/IG, kusurlar arasındaki ortalama mesafeyi veya grafen içindeki düzlem içi sp^2 grafit alanlarının boyutunu yansıtır [12].

Isıl işleme tabi tutulan GO yapısında bulunan C-O-C ve C=O bağlarının koparak uzaklaşması ile kusurluluğun artması ve D piki yoğunluğunun artması beklenir. Yine Raman desenleri analiz edildiğinde ID/IG oranının tüm deneylerde 1'den büyük olması, tüm deneylerde indirgenmiş grafen oksit elde edildiğine işaret etmektedir.



Şekil 5. Atmosfer basıncı ortamında indirgenen grafen oksit numunelerin Raman analizi

Atmosfer basıncı altında indirgenen grafen oksit numunelerinin SEM-EDX ile analizleri edilmiş ve görüntüleri Şekil 6'ya aktarılmıştır. GO numunesinin C/O oranına kıyasla çok daha yüksek bir değer elde edilmesi yine C=C fonksiyonel grup içeriğinin artarken C-O-C ve C=O fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşmasına atfedilir [12].



Şekil 6. Atmosfer basıncı ortamında indirgenen grafen oksit numunelerin SEM-EDX analizi

4.3. İndirgenen Grafen Oksit Numunelerin ID/IG ve C/O Değeri

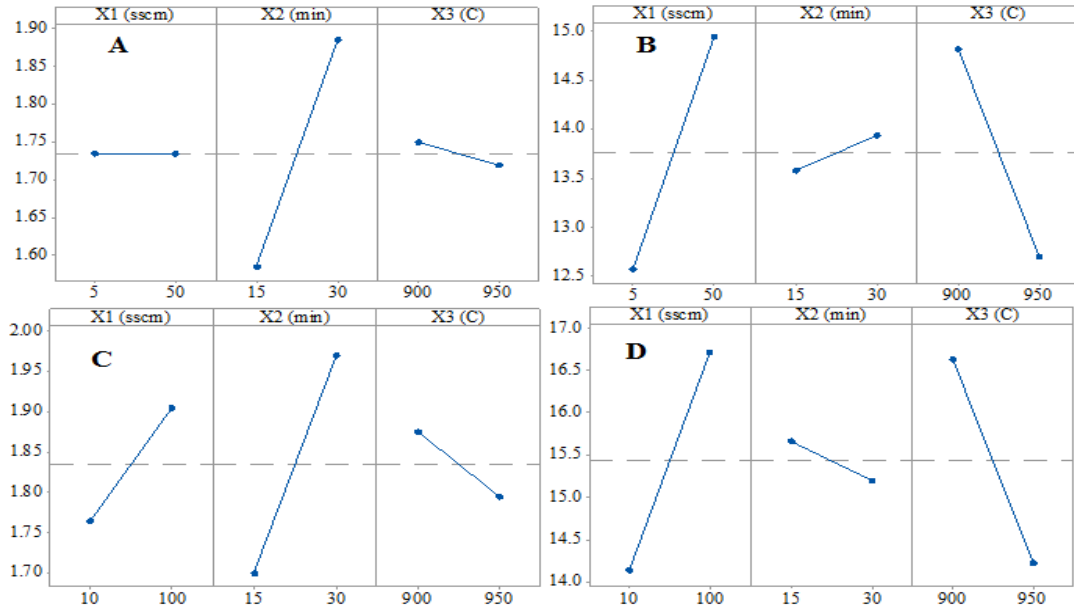
Atmosfer ve vakum altında termal indirgenen tüm numunelere ait ID/IG ve C/O değeri Tablo 3'de verilmiştir.

4.4. Faktör Analizi

İndirgenen grafen oksit numunelerinin ID/IG değerleri için ana etkiler grafiği analiz edildiğinde H₂ akış hızının, reaksiyon süresinin ve reaksiyon sıcaklığının ID/IG değerini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Daha düşük H₂ akış hızının ve reaksiyon süresinin daha düşük ID/IG 'na sebep olduğu (daha az yapısal kusur), bu nedenle grafen oksidin termal indirgemesinde düşük H₂ akış hızının ve düşük reaksiyon süresinin tercih edilmesinin gerektiği görülmektedir. Bunun yanı sıra reaksiyon süresinin ID/IG değerini en çok etkileyen faktör olduğu yine ana etkiler grafiğinden görülmektedir (Şekil 7a ve 7b). İndirgenen grafen oksit numunelerinin C/O değeri için ana etki grafiği analiz edildiğinde, H₂ akış hızının ve reaksiyon sıcaklığının C/O değerini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Yüksek H₂ akış hızının ve düşük reaksiyon sıcaklığının daha yüksek C/O değerine sebep olduğu, bu nedenle grafen oksidin termal indirgemesinde yüksek H₂ akış hızının ve düşük reaksiyon sıcaklığının tercih edilmesinin gerektiği görülmektedir (Şekil 7c ve 7d).

Tablo 3. İndirgenen numunelerin için ID/IG ve C/O değerleri

Deney No	Kodlanmış seviyeler			Kodlanmamış seviyeler			Yanıtlar	
	A	B	C	H ₂ (sccm)	H ₂ (min)	Fırın sıcak. (°C)	ID/IG	C/O
VGO1	1	1	1	5	15	900	1,60	13,45
VGO2	1	2	2	5	30	950	1,87	11,70
VGO3	2	1	2	50	15	950	1,57	13,71
VGO4	2	2	1	50	30	900	1,90	16,18
VRGO	2	2	2	50	30	950	1,88	17,69
AGO1	1	1	1	5	15	900	1,67	15,58
AGO2	1	2	2	5	30	950	1,86	12,70
AGO3	2	1	2	50	15	950	1,73	15,75
AGO4	2	2	1	50	30	900	2,08	17,70
ARGO	2	2	2	50	30	950	2,14	21,37

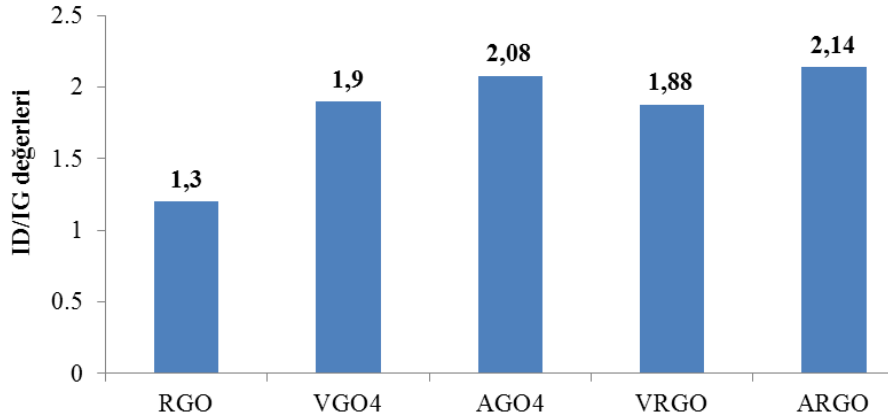


Şekil 7. Ana etkiler grafikleri: a) Vakum altında termal indirgeme şartlarında ID/IG için, b) Vakum altında termal indirgeme şartlarında C/O için, c) Atmosfer altında termal indirgeme şartlarında ID/IG için, d) Atmosfer altında termal indirgeme şartlarında C/O için

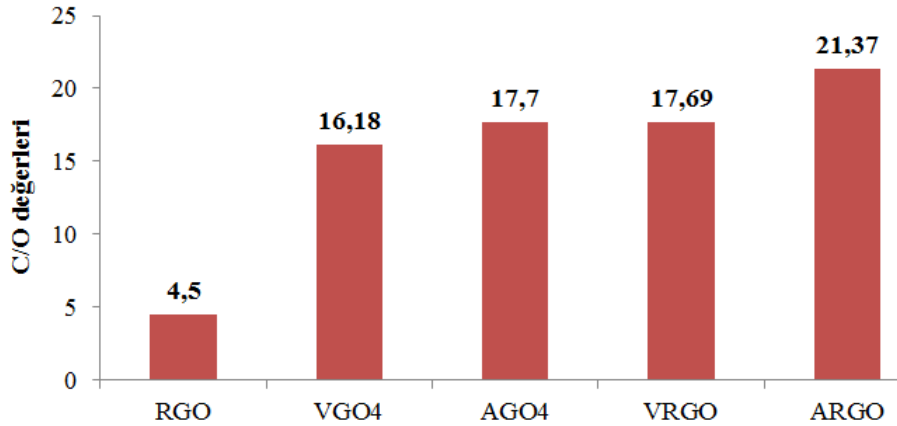
4.5. GO'nun Termal ve Kimyasal İndirgeme Performansının Kıyaslanması

Kimyasal indirgemedede 1,3 olarak elde edilen ID/IG değeri atmosfer basıncı altında indirgemedede 2,08 olarak elde edilmiştir. Grafen oksit (2,08) ve kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksidin (2,14) termal indirgemesi sonucu elde edilen ID/IG değerleri arasında bir fark gözlemlenmemektedir (Şekil 8).

Kimyasal indirgemedede 4,5 olarak elde edilen C/O değeri atmosfer basıncı altında indirgemedede 17,7 olarak elde edilmiştir. Grafen oksit ve kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksidin C/O değeri ise 21,37'dir. Bu değer oldukça yüksek bir değerdir ve kimyasal indirgemenin ardından termal indirgemenin atmosfer basıncı altında yüksek karbon içeriğine sahip RGO elde etmek için başarılı olduğunun göstergesidir (Şekil 9).



Şekil 8. Termal ve Kimyasal indirgemenin kıyaslanması (ID/IG değerleri)



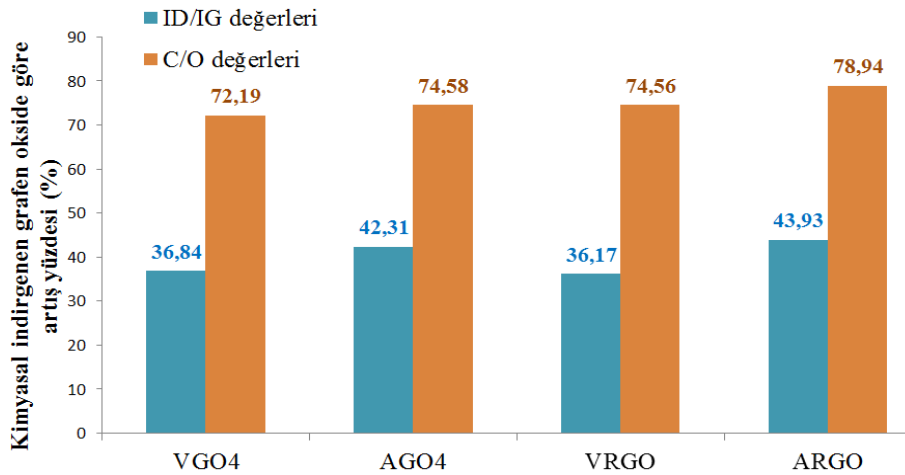
Şekil 9. Termal ve Kimyasal indirgemenin kıyaslanması (C/O değerleri)

5. Sonuç ve Öneriler

Termal olarak grafen oksidin indirgemesinde en etkili parametreler H₂ akış hızı ve reaktör sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte; indirgenen grafen oksidin C/O değeri için ana etkiler grafiği analiz edildiğinde daha yüksek C/O değerine sebep olması bakımından, daha yüksek H₂ akış hızı, daha düşük reaksiyon sıcaklığı ve daha düşük reaksiyon süresinin tercih edilmesinin gerektiği görülmektedir. Ancak, grafen kusur miktarı hakkında bilgi veren ID/IG için ana etkiler grafiği dikkate alındığında, daha yüksek C/O değerine sebep olması bakımından, daha düşük H₂ akış hızı, daha düşük reaksiyon sıcaklığı ve daha düşük reaksiyon süresinin tercih edilmesinin gerektiği görülmektedir. Bu sonuçlar dikkate alındığında, tüm deneylerde daha az kusur ve yüksek indirgeme

derecesi dikkate alınır en uygun süreç işletim koşullarının (atmosferik basınç altında) H₂ akış hızı 100 sscm, reaksiyon süresi 15 min. ve reaksiyon sıcaklığı 900 °C olarak belirlenmiştir.

Vakum ve atmosfer basıncı altında termal indirgenen grafen oksit; kimyasal indirgenen grafen okside göre sırası ile %72,19 ve %74,58 değerlerinde daha yüksek C/O değerine (bir başka deyişle indirgeme derecesine) sahiptir. Vakum (VRGO) ve atmosfer basıncı (ARGO) altında termal ve kimyasal indirgenen grafen oksit ise kimyasal indirgenen grafen okside göre sırası ile %74,56 ve %78,92 değerlerinde daha yüksek C/O değerine (bir başka deyişle indirgeme derecesine), sahiptir (Şekil 10). Isıl işlem kimyasal sürece göre fonksiyonel gruplarda yer alan bağları koparmada daha başarılı olmuş ve böylece fonksiyonel gruplarda yer alan oksijenin uzaklaşması ile yapıdaki karbon içeriği artmıştır.



Şekil 10. İndirgeme derecesindeki artış

Vakum ve atmosfer basıncı altında termal indirgenen grafen oksit; kimyasal indirgenen grafen okside göre sırası ile %36,84 ve %42,31 değerlerinde daha yüksek ID/IG değerine (bir başka deyişle daha yüksek indirgeme derecesine ve kusura) sahiptir. Vakum ve atmosfer basıncı altında termal ve kimyasal indirgenen grafen oksit ise sadece kimyasal indirgenen grafen okside göre sırası ile %36,17 ve %43,93 değerlerinde daha yüksek ID/IG değerine (bir başka deyişle daha yüksek indirgeme derecesine ve kusura), değerine sahiptir (Şekil 10). Vakum ve atmosfer basıncı altında termal indirgenen grafen oksidin ID/IG ve C/O iyileşme değerlerinde önemli bir fark tespit edilememiştir. Bu sonuç, atmosfer basıncında ortamda bulunan havanın indirgeme performansını olumsuz yönde etkilemediğinin bir göstergesidir.

Betancur vd. [17] hidrazin ile 4,27 değerinde C/O değeri, Korucu vd. [9] sodyum bor hidrür ile 6,51 değerinde C/O değeri, Fathy vd. [10] 2 saat reaksiyon süresi kullanarak askorbik asit ile 6,07 değerinde C/O değeri elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar şunu göstermiştir ki en yüksek indirgeme derecesine grafen oksit elde etmek için; kimyasal olarak indirgenen grafen oksidin atmosfer basıncı altında termal ve H₂ gazı indirgemesi süreci izlenmelidir. İndirgeme işlemi GO'nun başlangıç ID/IG ve C/O oranının oldukça önemli bir faktör olduğu da unutulmamalıdır. Gerek kimyasal gerekse termal indirgeme işlemi sırasında GO yapısındaki fonksiyonel grup içerikleri değişmekte ve yapısal kusurluluk meydana gelmektedir. Düşük kusurlu yapı ve yüksek karbon içeriği temel hedef olmalıdır.

Teşekkür

Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Proje Yönetimi Birimi tarafından desteklenmiştir (MF060515B19). Yazarlar Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Proje Yönetimi Birimine teşekkür eder.

Yazar(lar)ın Katkıları

ÖFD ve BŞ makaleyi yazdı. Yazarlar makalenin son halini okudu ve onayladı.

Çıkar Çatışması

Yazarlar, çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

- [1]. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., Electric field in atomically thin carbon films, *Science*, 2004, 306 (5696), 666-669.
- [2]. Şimşek, B., Dilmaç, Ö.F., Ortogonal dizinler kullanarak kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile büyütülen grafenin ana etkiler analizi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* 2018, 33(2), 649-664.
- [3]. Chen, J., Li, Y., Huang, L., Li, C., Shi, G., High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process, *Carbon*, 2015, 81, 826-834.
- [4]. Chen, J., Yao, B., Li, C., Shi, G., An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon*, 2013, 64, 225-229.
- [5]. Khanra, P., Kuila, T., Kim, N.H., Bae, S.H., Yu, D.S., Lee, J.H., Simultaneous bio-functionalization and reduction of graphene oxide by baker's yeast, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183, 526-533.
- [6]. Botas, C., Álvarez, P., Blanco, P., Granda, M., Blanco, C., Santamaría, R., Romasanta, L.J., Verdejo, R., López-Manchado, M.A., Menéndez, R., Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon*, 2013, 183, 156-164.
- [7]. Korucu, H., Şimşek, B., Yartaşı, A., A TOPSIS-Based Taguchi Design to Investigate Optimum Mixture Proportions of Graphene Oxide Powder Synthesized by Hummers Method, *Arabian Journal for Science and Engineering* , 2018, 43, 6033-6055.
- [8]. Fathy, M., Gomaa, A., Taher, F.A., El-Fass, M.M., Kashyout, A.E.-H.B., Optimizing the preparation parameters of GO and rGO for large-scale production, *Journal of Materials Science*, 2016, 51(12), 5664-5675.
- [9]. Pei, S., Cheng, H.-M., The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 2012, 50(9), 3210-3228.
- [10]. De Silva, K.K.H., Huang, H.H., Joshi, R.K., Yoshimura, M., Chemical reduction of graphene oxide using green reductants, *Carbon*, 2017, 119, 190-199.
- [11]. Bo, Z., Shuai, X., Mao, S., Yang, H., Qian, J., Chen, J., Yan, J., Cen, K., Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications, *Scientific reports*, 2014, 4, 4684.
- [12]. Saleem, H., Haneef, M., Abbasi, H.Y., Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 204,1-7.
- [13]. Grimm, S., Schweiger, M., Eigler, S., Zaumseil, J., High-Quality Reduced Graphene Oxide by CVD-Assisted Annealing, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(5), 3036-3041.

- [14]. Chang, S.J., Hyun, M., Myung, S. et al., Graphene growth from reduced graphene oxide by chemical vapour deposition: seeded growth accompanied by restoration, *Scientific Reports*, 2016, 6, 22653.
- [15]. Cheng, M., Yang, R., Zhang, L., et al., Restoration of graphene from graphene oxide by defect repair, *Carbon*, 2012, 50(7), 2581-2587.
- [16]. Guerrero-Contreras, J., Caballero-Briones, F., Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method, *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 153, 209-220.
- [17]. Betancur, A.F., Ornelas-Soto, N., Garay-Tapia, A.M., Pérez, F.R., Salazar, Á., García, A.G., A general strategy for direct synthesis of reduced graphene oxide by chemical exfoliation of graphite, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 218, 51-61.