



Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Kısım 1, X Işını Difraksiyonu Analizi

Ömer Laçın^{1*}, Bünyamin Dönmez¹

^{1*} Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID ID 0000-0002-5276-3056), olacin@atauni.edu.tr

¹ Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID ID 0000-0002-7680-0755), bdonmez@atauni.edu.tr

(1st International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences ICAENS 2021, November 1-3, 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.)

ATIF/REFERENCE: Laçın, O. & Dönmez, B. (2021). Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Kısım 1, X Işını Difraksiyonu Analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (28), 968-971.

Öz

Grafen Oksit, 2 boyutlu ve oksijen içeren fonksiyonel grupların yer aldığı karbon esaslı bir malzemedir. Son yıllarda grafen oksit esaslı malzemeler, bilim adamları tarafından çok büyük bir ilgi görmektedir. Grafen oksidin özellikleri; morfolojisine, doğasına ve reaksiyon şartlarına bağlı olmasından dolayı farklı şartlarda sentezlenen grafen oksidin özellikleri de farklı olmaktadır. Dolayısıyla literatüre giren her bir grafen oksit sentez çalışmasının önemli bir katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada, Hummers yönteminde kullanılan sodyum nitrat konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen sentezlerin başarılı bir şekilde grafen oksite dönüşüp dönüşmediği ve değişen yapısal özellikleri X ray Difraksiyonu analizi ile incelenmiştir. Analiz sonuçlarından hegzagonal grafit kristalinde; $2\theta:26,53^\circ$ 'ye ait karakteristik keskin pikin, kimyasal oksidasyon sonrası kaybolup $2\theta:11,53^\circ$ 'de yeni bir pikin oluştuğu, d tabaka aralığının $0,34\text{ nm}$ 'den $0,77\text{ nm}$ 'ye genişlediği, kristal çapın $34,56\text{ nm}$ 'den ortalama $7,22\text{ nm}$ 'ye azaldığı ve tabaka sayısının 102 'den 9 'a düştüğü belirlenmiştir. Sonuç olarak bu şartlarda elde edilen sentezlerin, farklı özelliklere sahip grafen oksit örnekleri olduğu ve literatür ile uyum içerisinde oldukları söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Grafit, Grafen oksit, Hummers Yöntemi, Nanomalzeme, X-Ray Difraksiyonu

For Graphene Oxide Synthesis Obtained by Modified Hummers Method: Part 1, X-Ray Diffraction Analysis

Abstract

Graphene Oxide is a carbon-based material with 2-dimensional and oxygen-containing functional groups. In recent years, graphene oxide-based materials have attracted great interest by scientists. Properties of graphene oxide; Since it depends on its morphology, nature and reaction conditions, the properties of graphene oxide synthesized under different conditions are also different. Therefore, every graphene oxide synthesis study that enters the literature makes an important contribution. In this study, whether the syntheses obtained by changing the sodium nitrate concentration used in the Hummers method were successfully converted to graphene oxide and their changing structural properties were investigated by X-ray diffraction analysis. From the analysis results, it was determined that in the hexagonal graphite crystal; the characteristic sharp peak at $2\theta:26.53^\circ$ disappears after chemical oxidation and a new peak forms at $2\theta:11.53^\circ$, the d layer spacing expands from 0.34 nm to 0.77 nm , the crystal diameter decreases from 34.56 nm to an average of 7.22 nm , and the number of layers decreases from an average of 102 to an average of 9 . Accordingly, it can be said that the syntheses obtained under these conditions are graphene oxide samples with different properties and are in agreement with the literature.

Keywords: Graphite, Graphene oxide, Hummers Method, Nanomaterial, X-Ray Diffraction

1. Giriş

Karbonun yaygın allotroplarından olan grafit kristali, altıgen şeklinde dizilen karbon atomlarının birbirine güçlü kovalent bağları ve düzlemler arasının ise zayıf Van Der Waals bağlarıyla bağlanarak üç boyutlu bir yapı sergiler. Van Der Waals bağlarının zayıf olmaları sebebiyle tabakalar birbirlerinden çok kolay bir şekilde ayrılabilirler. Grafitin düşük maliyetli, kolay elde edilebilirliği, grafit oksit ile onun türevlerinden oluşan kompozit malzemelere ve grafene kolaylıkla dönüştürülebilmesi nedeniyle son yıllarda çok büyük bir ilgi görmektedir [1-2].

Grafen Oksit (GO), 2 boyutlu, oksijen içeren fonksiyonel grupların olduğu karbon esaslı bir malzeme olup grafitin oksidasyonundan grafit oksite ve sonra çok sayıda tabakaların ayrışmasıyla grafit oksite kolayca dönüşebilmektedir. GO, yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel gruplarının, sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarının sp^3 hibritleşmesi yapan karbon atomlarına oranının kontrol edilebilir olması, ayarlanabilir elektronik ve optik özelliklere sahip olmasıyla birlikte hidrofiliklik, ve suda çok iyi disperse olabilmesi nedeniyle; enerji depolamadan biyomedikale, kaplama teknolojilerinden savunma sanayiine kadar geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Sentez aşamalarında, hem reaktanlar hem de yan ürünlerin tehlikeli kimyasallar içermesinden dolayı, bunları minimize etme adına son yıllarda grafitten grafit oksit eldesi üzerine oldukça fazla çalışma yapılmaktadır [3-8].

Grafen oksitin özellikleri; morfolojisine, doğasına ve reaksiyon şartlarına bağlı olduğundan, farklı şartlarda sentezlenen grafit oksitin özellikleri de farklı olmaktadır. Dolayısıyla sentezlenen her grafit oksit literatüre önemli bir katkı sağlamaktadır [9].

Grafen Oksit üretmek için yapılan araştırmalarda en uygun yöntemin; üretim kolaylığı, sentez süresinin kısa oluşu, maliyetinin düşük ve yan ürünlerinin diğer yöntemlere göre daha az toksik olmasından dolayı, Hummers yöntemi [10] olduğu belirlenmiştir. Bu yöntemde grafitin, $KMnO_4$, konsantre H_2SO_4 ve $NaNO_3$ karışımı ile reaksiyona sokulmasıyla oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Permanganat yaygın olarak kullanılan bir oksidan olmasına rağmen gerçek aktif tür, aromatik yapılar üzerindeki doymamış alifatik çift bağları seçici olarak oksitleyebilen Mn_2O_7 'dir [11]. GO üretim yöntemlerinin ortak dezavantajları toksik ve tehlikeli kimyasalların kullanılması ve üretim prosesi esnasında bir takım zehirli gazların ortaya çıkmasıdır. Hummers yönteminin avantajları; patlayıcı özelliğe sahip ClO_2 yerine $KMnO_4$ gibi kuvvetli bir oksitleyici ajan kullanımı ve beraberinde reaksiyon süresinin kısalması ve dumanlı asit buharı oluşturan nitrik asit yerine sodyum nitrat kullanılmasıdır. Bu yöntemin dezavantajları ise; NO_2 ve N_2O_4 gibi toksik gazların oluşması, $KMnO_4$ 'ün 95 °C'nin üzerinde patlama riski ve kristal kafese hapsolan sulu çözeltideki Na^+ ve NO_3^- iyonlarının uzaklaştırılma zorluğudur [12].

Bu yüzden Hummers yöntemi, bazı çalışmalarda modifiye edilerek bu dezavantajları azaltma yolları araştırılmıştır. Bu çalışmaların bazılarında, reaksiyon şartları değiştirilmiş, $KMnO_4$ yerine K_2FeO_4 kullanılmış, $NaNO_3$ yerine ise konsantre asit miktarı artırılmış veya H_2SO_4 ile birlikte H_3PO_4 kullanılmıştır [13].

Bu çalışmada, Hummers yöntemindeki $NaNO_3$ konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen ürünlerin uygun bir şekilde grafit oksite dönüşüp dönüşmediği ve değişen yapısal özelliklerinin, X-ışını difraksiyon (XRD) analizi ile incelenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar; grafit ince toz (merck 325 meş), sodyum nitrat (merck), %98'lik sülfürik asit (merck), potasyum permanganat (merck), ultra deiyonize su, %30'luk hidrojen peroksit (merck) ve %37 'lik hidroklorik asit (fluka).

2.2. Deneysel için Kullanılan Materyaller

Ultrasonik banyo 150w (çalışkan lab.), ısıtıcı manyetik karıştırıcı (ıka yellowline msh basic), pH metre (mettler toledo), santifürj cihazı, etüv, termometre, 250 ml'lik cam reaktör ve çeker ocak.

2.3. Modifiye Hummers Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezleri

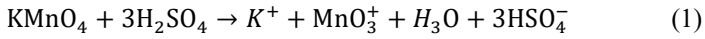
Bu çalışmada, ara katmanlarda safsızlık olarak bulunan azot türevli yapıların oranının azaltılması veya tamamen giderilebilmesi için, Hummers yönteminde kullanılan sodyum nitrat konsantrasyonu, 0-1g. $NaNO_3$,23mL⁻¹ asit aralığında değiştirilerek dört farklı GO sentezi elde edilmiştir. Elde edilen 4 GO numunesine $NaNO_3$ 'ün artan konsantrasyonuna göre sırasıyla, GO-Na0; GO-Na0,25; GO-Na0,50 ve GO-Na1 kodları verilmiştir.

Bütün deneylerde toplam reaksiyon süresi, ortalama 4 saate düşürülmüştür. Az tabakalı GO'ü sentezleyebilmek için ultrasonifikasyonla muamele yoluna gidilmiştir.

2.4. Deneysel Sistem

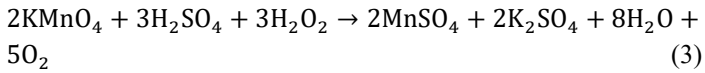
Grafen oksit sentezi için deneysel akış şeması Şekil 1'de verilmiştir. Reaksiyon boyunca uygulanan karıştırma hızı, homojen bir süspansiyonun elde edildiği 500 rpm olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun gerçekleşeceği 250 mL'lik reaktöre, 1 g grafit tozu, 0-1g aralığında değişen $NaNO_3$ ve 23 mL H_2SO_4 ilave edilerek 30 dk karıştırıldıktan sonra literatürdeki diğer modifiye Hummers yöntemlerinden farklı olarak, 40 dakika boyunca -15 °C'de dondurucuda bekletilmiştir. Numune buz banyosunda 0 °C'ye getirilmiş ve karışıma patlama riskini minimize etmek için yaklaşık 1 saat süre içerisinde kademeli olarak ve sıcaklık 5 °C yi geçmeyecek şekilde kontrollü bir

kariştirmayla 3 g KMnO₄ ilave edilerek Eşitlik (1 ve 2) oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

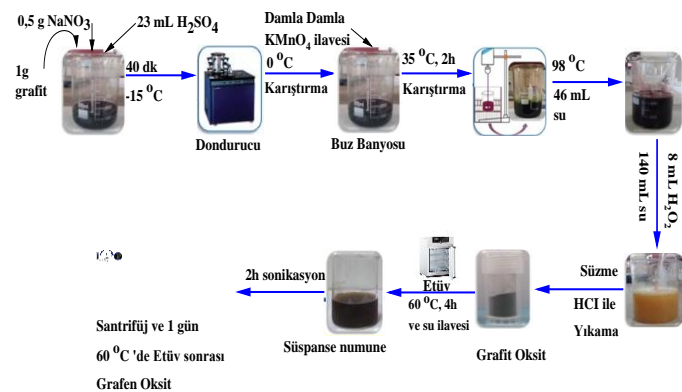


Reaksiyonda oluşan HSO₄⁻ iyonları grafit bazal düzlemine saldırırken, Na⁺ iyonları grafit tabakaları arasına girer ve burada d aralığını genişletir [14].

Reaksiyon sonunda elde edilen koyu yeşil renkli grafit oksidi, mekanik olarak grafen okside dönüştürmek amacıyla, sıcaklık 35 °C'ye ayarlanıp 50 °C'yi geçmeyecek şekilde numune 2 saat boyunca kariştirilmiştir. Süre sonunda açık kahverenkli karişımın sıcaklığı 98 °C'ye yükseltilip 46 mL ultra saf su, kontrollü bir biçimde ilave edilmiştir. Bu esnada çıkan gazların renginin mor olduğu gözlenmiştir. 98 °C'de tutulan nihai karişım 15 dk boyunca kariştirıldıktan sonra rengin koyu kahverengiye dondüğu gözlenmiştir. Daha sonra, 140 mL ultra saf su ve 8 mL H₂O₂ ilavesiyle renk sarıya dönüşmüş ve KMnO₄ fazlası Eşitlik (3)'de gösterildiği gibi suda çözünen mangan sülfat tuzuna donüştürülmüştir.



Elde edilen son karişım 1 gün boyunca oda sıcaklığında bekletildikten sonra süzölmüştir. Katı numune, bünyesindeki metal iyonlarını gidermek için %10'luk HCl ile ve sonrasında ortamdaki reaksiyona girmeyen asit fazlasını gidermek için saf su ile pH 7 olana kadar birkaç kez yıkanmıştır. Karişım etüvde 4 saat 60 °C'de kurutulduktan sonra saf su ilave edilerek elde edilen grafen oksit süspansiyonu 2 saat boyunca sonikasyona (güç: 150 W ve frekans: 33 KHz) tabi tutulmuş ve 5 dk boyunca 3000 dev.dk⁻¹ hız ile santifürüj edilerek çözeltisinden ayrılmıştır. Son olarak, katı numune 60 °C'de etüvde 1 gün boyunca kurutularak grafen oksit sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Grafen Oksit Sentezi için Deneysel Akış Şeması

2.5. X Ray Difraksiyonu Analizi

XRD analizi, örneklerde karakteristik pikleri, grafit tabakalar ile kristalin özellikler arasındaki ara katman aralığını, kristal çaplarını ve tabaka sayılarını tahmin etmede kullanılır. Bragg denklemi ile (Eşitlik 4) d aralığı ve Scherrer denklemi ile (Eşitlik e-ISSN: 2148-2683

5) kristal çapı belirlenir. Ayrıca, Grafit ve ortalama GO tabaka sayısı (t_n) ise, kristal çapının d aralığına oranı ile hesaplanır.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4)$$

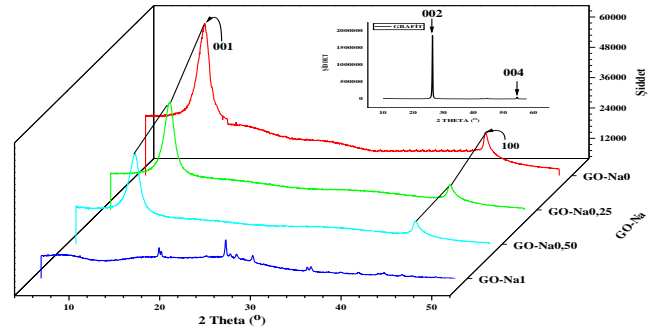
$$D = \frac{b\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5)$$

Burada λ, ışının dalga boyu; d, kafes düzlemleri arasındaki boşluk; θ; X ışınının yaptığı açı; n; tamsayı olan yansıma sayısı, b; şekil faktörü ve β; maksimum pikin yarı genişliği (FWHM)'nin radyan cinsinden değeridir.

XRD alışmaları, X-ışını kaynağı olarak Cu Kα radyasyonuna sahip bir PANalytical Empyrean difraktometresi kullanılarak 0.0001 minimum adım boyutu ile 2θ: 5-90° aralığında taranarak yapılmıştır.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartırma

Grafit ve sentezlenen GO'ların XRD modelleri Şekil 2'de grafik edilmiş olup buradaki verilerden faydalanarak hesaplanan d aralığı, kristal çapı ve tabaka sayıları Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 2. Grafit ve GO-Na'un XRD Modelleri

Tablo 1. Grafit ve GO-Na Örneklerinin d, D ve t_n değerleri.

Numune	hkl	2θ (°)	Pik Alanı (%)	d (nm)	FWHM (°)	D ₀₀₁ (nm)	t _n
Grafit	002	26,53	97	0,34	0,2362	34,56	102
	004	54,64	3	0,17	0,3937		
GO-Na0	001	11,53	75	0,77	1,0236	7,80	10
	100	42,51	25	0,21	0,7874		
GO-Na0,25	001	11,53	77	0,77	1,2075	6,61	9
	100	42,38	23	0,21	0,7350		
GO-Na0,50	001	11,53	75	0,77	1,1025	7,24	9
	100	42,45	25	0,21	0,8400		
GO-Na1	001	18,25	-	0,49	0,4725	17,03	35
	100	-	-	-	2,5200		

4. Sonuç

Şekil 2 ve Tablo 1'den faydalanarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

XRD desenlerinden, grafit ve kimyasal oksidasyon sonrası sentezlenen GO-Na örnekleri incelendiğinde, grafit yapısının oksidasyon işlemlerinden sonra önemli derecede değişikliğe uğradığı gözlenmiştir.

Hegzagonal grafit kristalinde, 0,34 nm'lik bir ara tabaka mesafesine karşılık gelen 2θ:26,53°de keskin bir 002 (%97 alanlı) piki ve 0,17 nm'lik bir ara tabaka mesafesine karşılık gelen 2θ:54,64°de ise zayıf 004 (%3 alanlı) piki gözlenmiştir. Bu değerlerin literatürde geçen çalışmalara ait grafit piklerinin değerleri ile uyum içerisinde oldukları belirlenmiştir [15-17].

GO kristallerinde (GO-NaI hariç), 0,77 nm'lik ara tabaka mesafesine karşılık gelen 2θ:11,53°de keskin bir 001 (yaklaşık %75 alanlı) piki ve 0,21 nm'lik ara tabaka mesafesine karşılık gelen 2θ:~42,45°de zayıf 100 (yaklaşık %25 alanlı) piki gözlenmiştir.

Grafitteki 2θ:26,53°de karakteristik keskin pikin, kimyasal oksidasyon sonrası kaybolması ve 2θ:11,53°de GO için yeni bir pikin oluşması ve d tabaka aralığının 0,34 nm'den 0,77 nm'ye genişlemesi (%126'lık bir artış), sentezlerin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir (GO-NaI hariç). Çünkü, GO'ya ait karakteristik pikin literatür değeri yaklaşık 2θ~11°dir, bu çalışmada 2θ:11,53°e kaymasının yöntem farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir [18-19]. GO'nun karakteristik d aralığı, oksidasyon derecesine bağlı olarak genellikle 0.7 ile 0.8 nm arasında değişmektedir [20].

Dolayısıyla, oksidasyondan sonra grafit bazal düzleminin merkezine ve kenarlarına oksijen içeren fonksiyonel grupların girmesi interkalasyonu ve bu grupların mevcut suyu absorplaması sonucu ara tabaka mesafesinin genişlemesiyle ortaya çıkan bu yeni yapıların literatürdeki GO sentezleriyle uyum içerisinde oldukları söylenebilir [15-17].

Grafitte 2θ:26,53°de keskin karakteristik 002 düzlemine karşılık gelen pike göre, kristal çapı yaklaşık 34,56 nm ve tabaka sayısı 102 olarak hesaplanmıştır. Oksidasyondan sonra sentezlenen GO örneklerinde ise 2θ:11,53°de karakteristik 001 düzlemine karşılık gelen pike göre kristal boyutu ortalama 7,22 nm ve tabaka sayısı ortalama 9'a düşmüştür. Bu sonuç, GO-NaI hariç diğer sentezlerin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koyabilir.

Yapılan deneysel çalışma sonuçları ışığında, verilen şartlarda elde edilen sentezlerin, farklı özelliklere sahip grafit oksit örnekleri oldukları ve literatür ile de uyum içerisinde oldukları söylenebilir.

5. Teşekkür

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi BAPSİS Birimi tarafından Temel Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir.

Kaynakça

[1] Moosa, A., and Abed, M. (2021). Graphene preparation and graphite exfoliation. *Turkish journal of Chemistry*, 45(3),493-519.

[2] Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., & Saito, R. (1998). *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific.

[3] Brisebois, P. P., & Siaj, M. (2020). Harvesting graphene oxide—years 1859 to 2019: a review of its structure,

synthesis, properties and exfoliation. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(5), 1517-1547.

[4] Paulchamy, B., Arthi, G., & Lignesh, B. D. (2015). A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial. *J Nanomed Nanotechnol*, 6(1), 1.

[5] Tiyyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M. H., Ersoy, M. S., & Karataş, Ş. (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafit oksit sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya University Journal of Science*, 20(2), 349-357.

[6] Huang, X., Qi, X., Boey, F., & Zhang, H. (2012). Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 666-686.

[7] Sun, L., & Fugetsu, B. (2013). Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*, 109, 207-210.

[8] Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229.

[9] Shamaila, S., Sajjad, A. K. L., & Iqbal, A. (2016). Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chemical Engineering Journal*, 294, 458-477.

[10] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.

[11] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.

[12] Lavin-Lopez, M. D. P., Romero, A., Garrido, J., Sanchez-Silva, L., & Valverde, J. L. (2016). Influence of different improved hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide in order to make a more easily scalable method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(50), 12836-12847.

[13] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.

[14] Peng, L., Xu, Z., Liu, Z., Wei, Y., Sun, H., Li, Z., ... & Gao, C. (2015). An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nature communications*, 6(1), 1-9.

[15] Zhao, J., Liu, L., & Li, F. (2015). *Graphene oxide: physics and applications* (Vol. 1, p. 161). London, UK: Springer.

[16] Sibirian, R., Sihotang, H., Raja, S. L., Supeno, M., & Simanjuntak, C. (2018). New route to synthesize of graphene nano sheets. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(1), 182.

[17] Divya, K. S., Chandran, A., Reethu, V. N., & Mathew, S. (2018). Enhanced photocatalytic performance of RGO/Ag nanocomposites produced via a facile microwave irradiation for the degradation of Rhodamine B in aqueous solution. *Applied Surface Science*, 444, 811-818.

[18] Ullah Khan, F., Mahmood, S., Ahmad, Z., Mahmood, T., & Nizami, Z. A. Graphene oxide synthesis by facile method and its characterization.

[19] ZFan, Z., Wang, K., Wei, T., Yan, J., Song, L., & Shao, B. (2010). An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon*, 48(5), 1686-1689.

[20] Huang, H. H., De Silva, K. K. H., Kumara, G. R. A., & Yoshimura, M. (2018). Structural evolution of hydrothermally derived reduced graphene oxide. *Scientific reports*, 8(1), 1-9.