



Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Kısım 2, X Işını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi

Ömer Laçın^{1*} ve 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.1012382)

ATIF/REFERENCE: Laçın, O. & Dönmez, B. (2021). Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Kısım 1, X Işını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (28), 978-984.

Öz

Bu çalışmada, X Işını Fotoelektron Spektroskopisi analizi ile Hummers yönteminde bir reaktif olarak kullanılan sodyum nitrat konsantrasyonunun değiştirilmesi ile elde edilen sentezlerin grafen okside dönüşüp dönüşmediği ve değişen yapısal özellikleri incelenmiştir. Kimyasal oksidasyondan sonra, 284,8 eV'de asimetrik olarak merkezlenmiş C1s genel spektrumuna uygulanan Gaussian veya Lorentz dağılım analizleriyle, yapıda farklı sayıda oksijen içeren fonksiyonel grupları (epoksi ve fenolik karbon (C-O), karbonil (C=O) ve karboksil (O-C=O)) temsil eden yeni sinyaller belirlenmiştir. Bu grupların, grafitteki sp² hibridize karbon atomu (C-C/C=C) pikinde oluşturduğu kusur ve bozukluk nedeniyle pik yoğunluğunda önemli bir düşüşe yol açtığı gözlenmiştir. Grafit için C/O atom oranı 42,48 iken, grafen oksit numunelerinde bu değer 1,74'e düşmesi ve grafit bazal düzlemine bağlanmış farklı oksijen içerikli fonksiyonel grupların ortaya çıkması, kimyasal oksidasyonun başarılı denecek şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Sentezlenen numunelerde N1s pikine hiç rastlanmaması, ürünlerin saf olduğunu ortaya koymaktadır. Sentez analizleri sonucunda, yapıdaki grupların bağ enerjisi değerlerinin literatür ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Tüm bu sonuçlar ışığında farklı özelliklere sahip grafen oksit örneklerinin başarılı bir şekilde sentezlendikleri ifade edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Grafit, Grafen oksit, Hummers Yöntemi, Nanomalzeme, X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

For Graphene Oxide Synthesis Obtained by Modified Hummers Method: Part 2, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis

Abstract

In this study, whether the syntheses obtained by changing the sodium nitrate concentration used as a reagent in the Hummers method by X-Ray Photoelectron Spectroscopy analysis convert to graphene oxide and its changing structural properties were investigated. After chemical oxidation, new signals representing different numbers of oxygen-containing functional groups (epoxy and phenolic carbon (C-O), carbonyl (C=O) and carboxyl (O-C=O)) were determined by Gaussian or Lorentz distribution analyses applied to the C1s general spectrum asymmetrically centered at 284.8 eV. It has been observed that these groups lead to a significant decrease in the peak density due to the defect and disorder caused by the sp² hybridized carbon atom (C-C/C=C) peak in graphite. While the C/O atomic ratio for graphite was 42.48, a decrease in this value to 1.74 in graphene oxide samples and the appearance of functional groups with different oxygen content connected to the graphite basal plane showed that chemical oxidation had occurred successfully. The fact that no N1s peak was observed in the synthesized samples indicates that the products are pure. As a result of the synthesis analyses, it was observed that the bond energy values of the groups in the structure were in harmony with the literature. In the light of all these results, it can be stated that graphene oxide samples with different properties have been successfully synthesized.

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

1. Giriş

Grafit kristali, altıgen düzlemde karbon atomlarının birbirine güçlü kovalent bağları ve düzlemler arasında ise zayıf Van Der Walls bağlarıyla bağlanmış üç boyutlu bir yapıdır. Bu zayıf bağlardan dolayı tabakalar birbirlerinden çok kolay bir şekilde ayrılırlar. Grafitin düşük maliyetli, kolay elde edilebilirliği, grafen oksite, onun türevlerinden oluşan kompozit malzemelere ve grafene kolaylıkla dönüştürülebilmesi nedeniyle son yıllarda çok cazip bir malzeme olmuştur [1-2].

Grafen oksit (GO) yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel gruplarının karbon atomlarına oranının kontrol edilebilir, elektronik ve optik özelliklerinin ayarlanabilir ve hidrofilik özelliğinden dolayı suda çok iyi disperse olabildiği için; savunma sanayi, enerji, biyokimya, kaplama gibi bir çok teknolojiye geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Fakat üretim aşamalarında tehlikeli kimyasallar içermesinden dolayı bu olumsuzluğu en aza indirebilmek amacıyla son yıllarda grafitten grafen oksit eldesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [3-8].

Reaksiyon şartlarıyla GO'nun morfolojik özellikleri değiştiğinden sentezlenen her grafen oksit literatüre önemli bir katkı sağlamaktadır [9].

GO üretim yöntemlerinin ortak dezavantajları toksik ve tehlikeli kimyasalların kullanılması ve üretim prosesi esnasında bir takım zehirli gazların ortaya çıkmasıdır. Hummers yöntemi [10], GO üretmek için en avantajlı yöntemdir. Çünkü sentez süreci; kolay, reaksiyon süresi kısa, maliyeti daha düşük ve yan ürünleri diğer yöntemlere göre daha az toksiktir. Bu yöntemde grafitin, $KMnO_4$, konsantre H_2SO_4 ve $NaNO_3$ karışımı ile reaksiyona sokulmasıyla oksidasyon gerçekleşir. Permanganat bu ortamda Mn_2O_7 'ye dönüşür ve aromatik yapılar üzerindeki doymamış alifatik çift bağları seçici olarak oksitler [11]. Bu yöntemin dezavantajları ise; NO_2 ve N_2O_4 gibi oluşan toksik gazlar, 95 °C'nin üzerinde $KMnO_4$ 'ün patlama riski ve sulu çözeltide kristal kafese hapsolan Na^+ ve NO_3^- iyonlarının uzaklaştırılma zorluğudur [12].

Bu yüzden, Hummers yöntemi modifiye edilerek bu dezavantajları azaltma yolları araştırılmaktadır. 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].

X Işımı Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) cihazı, karbon atomlarının yaptığı hibritleşme türünü ve karbon atomuna bağlı olan atomların bilgileri elde edilmektedir. Bu cihaz çoğunlukla karbon esaslı malzemeler olmakla beraber metal ve alaşımlar, polimerik vb. malzemelerin nitelik ve nicelik tayinlerinde de kullanılmaktadır. Çünkü, her elementin spesifik bağlanma enerjileri olduğundan nicel analiz için kullanılabilir. Ayrıca bağlanma enerjileri, maddenin doğasına bağlı olarak belirli farklılıklar gösterebildiğinden ve bu da kimyasal kayma neden olacağından nitel analiz için de kullanılabilir.

XPS analizi ile değişik $NaNO_3$ konsantrasyon- larında elde edilen sentezlerin grafen oksite dönüşüp dönüşmediğinin ve değişen yapısal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

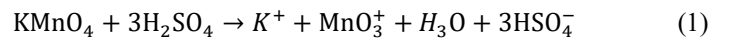
2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Materyaller

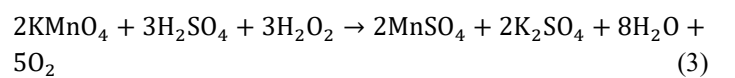
Kimyasal ve Materyaller: Yapılan çalışma için; merck marka 325 meş grafit tozu, merck marka sodyum nitrat, merck marka %98'lik sülfürik asit, merck marka potasyum permanganat, ultra deiyonize su, merck marka %30'luk hidrojen peroksit ve fluka marka %37'lik hidroklorik asit kimyasalları kullanılmıştır. Materyal olarak ise; 250 ml'lik cam reaktör, ultrasonik banyo 150w (çalışkan lab.), çeker ocak, ısıtıcı manyetik karıştırıcı (ıka yellowline msh basic), pH metre (mettler toledo), santifürj cihazı, etüv, termometre kullanılmıştır.

2.2. Deneysel Sistem

Grafen oksit sentezi için deneysel akış şeması Şekil 1'de verilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşeceği 250 mL'lik cam 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 bekletme yöntemi ile edilmiştir. Karıştırma hızı, homojen bir süspansiyonun elde edildiği 500 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Önce numune buz banyosunda 0°C'ye getirilmiş ve yaklaşık 1 saat boyunca kademeli olarak 3 g $KMnO_4$ ilave edilerek Eşitlik (1-2) oksidasyon reaksiyonlarıyla [14] koyu yeşil renkli grafit oksit oluşumu gözlenmiştir (bu aşamada sıcaklık 5°C'yi geçmemelidir).



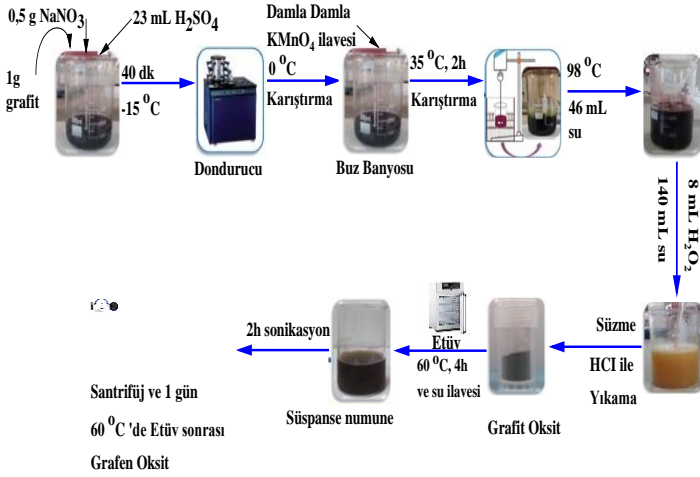
Grafen okside dönüşüm amacıyla, sıcaklık 35 °C'ye ayarlanıp numune 2 saat boyunca karıştırılmıştır (sıcaklık bu aşamada 50 °C'yi geçmemelidir). Süre sonunda açık kahverengiye dönen karışımın sıcaklığı 98 °C'ye yükseltip kontrollü bir biçimde 46 mL ultra saf su ilave edilmiştir. 98 °C'de tutulan nihai karışım bir 15 dk daha karıştırıldıktan sonra rengin koyu kahveye dönüştüğü gözlenmiştir. Daha sonra, 140 mL ultra saf su ve 8 mL H_2O_2 ilavesiyle renk sarıya dönmüş ve $KMnO_4$ fazlası ise Eşitlik (3)'de gösterildiği gibi suda çözünen mangan sülfat tuzuna dönüştürülmüştür.



Son karışım 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra süzümüştür. 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 yıkanmıştır. Karışım 60 °C'deki etüvde 4 saat

kurutulduktan sonra saf su ilave edilerek elde edilen grafen oksit süspansiyonu 2 saat 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'deki etüvde 24 saat kurularak GO sentezi gerçekleştirilmiştir.

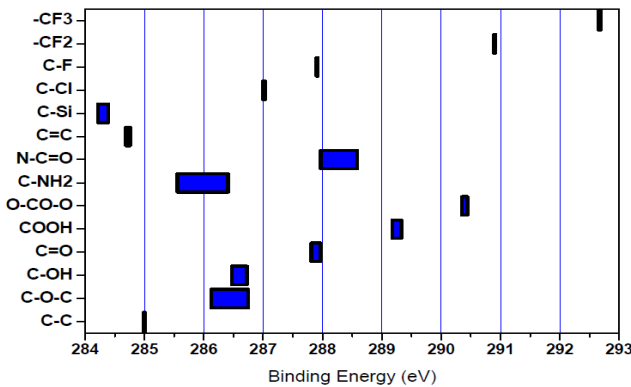
Elde edilen 4 GO numunesine NaNO₃'ün artan konsantrasyonuna göre sırasıyla, GO-Na0; GO-Na0,25; GO-Na0,50 ve GO-Na1 kodları verilmiştir.



Şekil 1. Grafen Oksit Sentezi için Deneysel Akış Şeması

2.3. X Işın Fotoelektron Spektroskopisi Analizi

XPS, çok hassas bir cihaz olup malzemelerin doğası ve içeriği hakkında bilgiler sağlar. GO'nun XPS analizinde, genel spektrum ve C1s spektrumu, en önemli bilgileri veren spektrumlardır. Genel spektrumlarda hangi elementlerin kalitatif ve kantitatif olarak kristal içerisinde yer aldıkları belirlenir. GO'nun kristal yapısında karbon ve oksijenin yanı sıra grafit tabakaları arasında sıkışan sülfürik ve nitrik artıklarının tam olarak uzaklaştırılmaması nedeniyle, XPS'de hem kükürt hem de azota ait karakteristik bantlar da görülebilmektedir [15]. Şekil 2'de bazı bağların XPS ile sinyalin alındığı bağ enerjisi değerleri verilmiştir



Şekil 2. Bazı Fonksiyonel Grupların XPS'deki Bağ Enerjisi Sinyalleri [16]

Bu çalışmada Specs-Flex model X-ışını fotoelektron spektrometresi kullanılmıştır. Analizler; 150W'lık bir Al K α (1486.6 eV) X-ışını kaynağı, $\pm 0.1^\circ$ hassasiyetle $\pm 180^\circ$ polar dönme hareketli tabla, 200 kanallı multi-kanal dedektör olan elektron lens analizörü ve yüksek çözünürlüklü tarama için 100 eV'lik bir geçiş enerjisi ile 0-600 eV enerji aralığında yapılmıştır.

XPS cihazı ile mevcut çalışmada elde edilen numunelere ait atom türleri, bağ enerjileri ve oksidasyon düzeyi hakkında bilgiler elde edilmiştir.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Şu ana kadar yapılan çalışmalarda GO'nun genel spektrumunda; 284,8 eV'de C1s, 532,5 eV'de O1s, 167,1 eV'de S2p ve 402 eV'de N1s karakteristik bantları ile bazı çalışmalarda 211 eV'de S2s bandı da gözlenmiştir [17-19].

GO'nun C1s spektrumunda ise genellikle üç pik görülmektedir. Bu pikler; 284,5 eV'de grafit yapısındaki oksijen atomlarına bağlanmayan, sp² hibridize karbon atomları (C-C/C=C), 285,5 civarında sp³ hibridize karbon atomları (C-C) ve 286,5 eV civarında ise epoksi ve tersiyer alkollerin karbon atomları (C-O) sinyali vermiştir. Bunun yanı sıra oksijen içeren başka fonksiyonel gruplar da farklı bağ enerjisi değerleriyle rapor edilmiştir. Mesela karboksilik asidin karbon atomlarının 289,2 eV'de sinyal verdiği rapor edilmiştir. Keton gruplarından gelen sinyalin ise nerede gözükmesi gerektiği hala açıklığa kavuşmamıştır. 286,5-287,5 eV aralığında epoksi ve alkoller içerdiğini iddia eden çalışmalar olduğu gibi 288,5-289,2 eV aralığında karboksil gruplarını içerdiğini iddia eden çalışmalar da mevcuttur. Bazı çalışmalarda ise 287,7-288,1 eV aralığında epoksi ve alkoller karboksil gruplarına köprüler şeklinde bağlandığına yönelik açıklamalar da bulunmaktadır [20-22].

Ayrıca C1s spektrumunun çekirdek seviyesinde farklı deformasyonlardan dolayı farklı enerji kayma değerleri de rapor edilmiştir. Bu yüzden bazı çalışmalarda, 284,5 eV den daha düşük bağ enerjisi değerlerinde de nispi yoğunlukları çok olmasa bile kusurlu sp³ hibridize karbon atomlarına atfedilen sinyallerin (C-C) ortaya çıktığı da bildirilmiştir [23-25].

Kimyasal oksidasyondan sonra grafit bazal düzleminde oluşan fonksiyonel gruplardan; karboksilik (O-C=O) ve karbonil (C=O) grupları esas olarak bazal düzlemin kenarlarına bağlandığı, fenolik hidroksil (-OH) ve epoksi (C-O-C) gruplarının ise iç kısımlarda yer aldığı yaygın olarak kabul edilmektedir [26].

Bu çalışmada yapılan C1s spektrumuna ait uygun eğri, doğrusal olmayan algoritma kullanılarak Gaussian ve Lorentzian dağılımlarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu dağılımlarda en iyi korelasyon katsayısı ve eğri, Lorentzian dağılımıyla elde edilmiştir.

3.1. Grafitin XPS Analizi

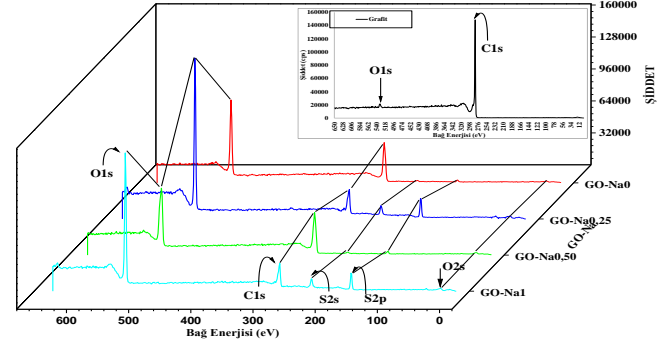
Grafitin genel ve C1s XPS spektumları sırasıyla Şekil 3-4'de grafik edilmiş ve grafiklerden elde edilen veriler Tablo 1'de sunulmuştur.

Genel spektrum; 283,7 eV'de (%97,7 atomik C) asimetrik olarak merkezlenen bir C sinyali (C1s G) ve 532,3 eV'de (%2,3 atomik O) O (O1s G) sinyali vermiştir. Bu verilerden C/O oranı 42,48 olarak hesaplanmıştır.

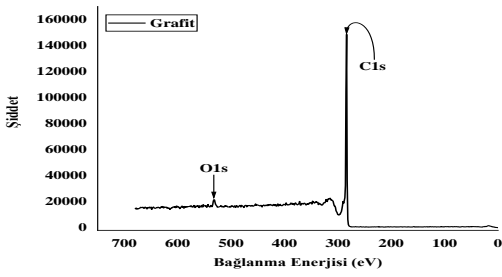
C1s spektrumunda ise, en yüksek pik yoğunluğu 284,1 eV'de %80,5 ile sp² hibridize karbon atomlu (C-C/C=C) olmuştur. Diğer pik yoğunlukları, 285,7 eV'de sp³ hibridize karbon atomlu (%3,4 alanlı, C-C), yaklaşık 286,6 eV'de fenolik hidroksil ve epoksi grubu (%4,5 alanlı, C-O), 290,8 eV'de ise π-π* etkileşimli (%11,6 alanlı) bağları göstermektedir. Sonuç olarak yoğunluğu çok fazla olan ilk pik grafitin karakteristik piki olup diğerleri muhtemelen grafitteki safsızlıkları göstermektedir.

3.2. GO-Na Sentezlerinde XPS Analizi

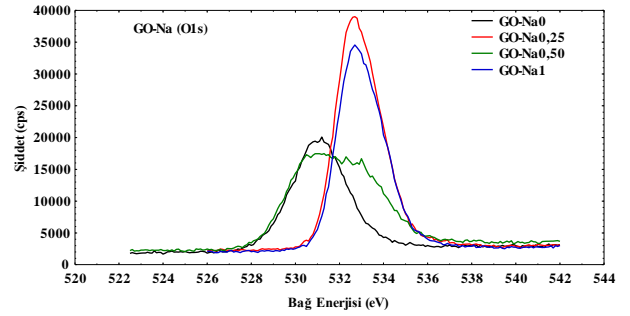
GO-Na sentezlerinin genel, O1s, S2p ve C1s, XPS spektumları sırasıyla Şekil 5-11'de grafik edilmiş ve grafiklerden elde edilen veriler Tablo 2'de sunulmuştur.



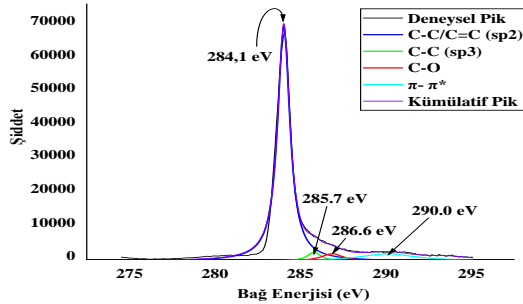
Şekil 5. GO-Na'nın XPS Genel Spektumu



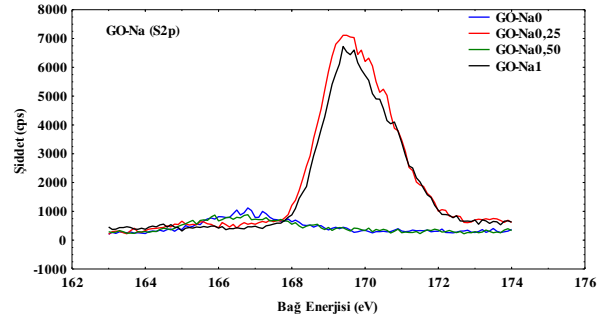
Şekil 3. Grafitin XPS Genel Spektumu



Şekil 6. GO-Na'nın XPS O1s Spektumu



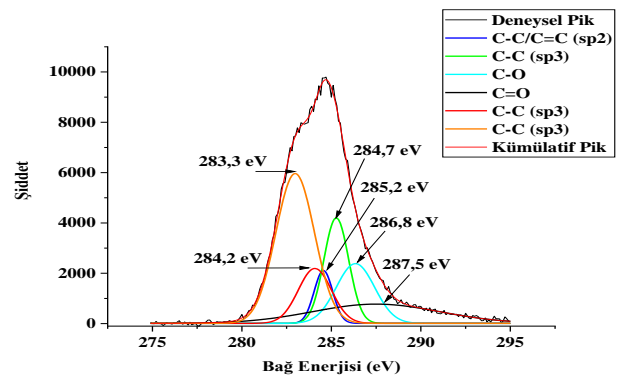
Şekil 4. Grafitin XPS C1s Spektumu



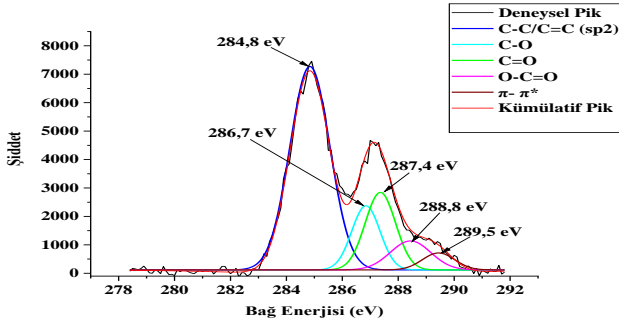
Şekil 7. GO-Na'nın XPS S2p Spektumu

Tablo 1. Grafitin XPS Sonuçları (Lorentzian Dağılımı: R²:0,995)

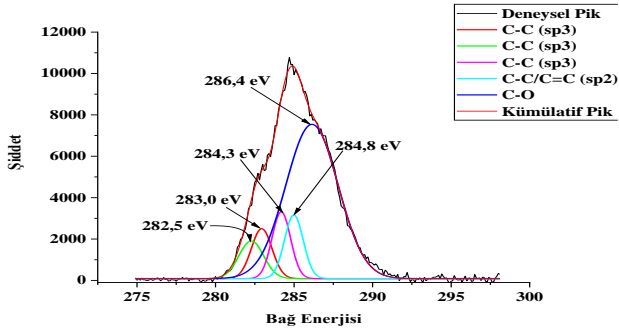
Örnek	pik	Bağ Enerjisi (eV)	Pik Alanı (%)	Atomik (%)	FWHM	C1s Piklerinde Faz/Grup	C/O	
Grafit	C1s G	283,7	93,4	97,7	2,215	Genel Spektrum	42,48	
	O1s G	532,3	6,6	2,3	4,533			
	C1s-1	284,1	80,5		0,861			C-C/C=C-sp ²
	C1s-2	285,7	3,4		0,982			C-C sp ³
	C1s-3	286,6	4,5		1,542			C-O
	C1s-4	290,0	11,6		4,030			π-π*



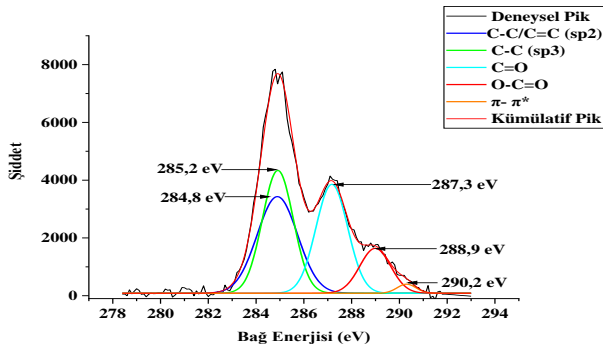
Şekil 8. GO-Na0'nın XPS C1s Spektumu



Şekil 9. GO-Na0,25'in XPS C1s Spektrumu



Şekil 10. GO-Na0,50'nin XPS C1s Spektrumu



Şekil 11. GO-Na1'in XPS C1s Spektrumu

Tablo 2. GO-Na'nın XPS Sonuçları (Lorentzian Dağılımı: R²:0,991)

Örnek	pik	Bağ Enerjisi (eV)	Pik Alanı (%)	Atomik (%)	FWHM	C1s Piklerinde Faz/Grup	C/O
GO-Na0 Genel	C1s G	284,8	36,8	62,6	4,358	Genel Spektrum	1,74
	O1s G	531,2	61,7	35,9	3,396		
	S2p G	167,1	1,5	1,5	3,273		
GO-Na0 C1s	C1s-1	283,3	36,4		2,54	C-C sp ³	1,74
	C1s-2	284,2	11,4		2,18	C-C sp ³	
	C1s-3	284,7	6,2		1,22	C-C/C=C-sp ²	
	C1s-4	285,2	16,4		1,63	C-C sp ³	
	C1s-5	286,8	14,3		2,51	C-O (epoksi ve fenolik karbon bileşeni)	
	C1s-6	287,5	15,3		8,36	C=O (karbonil)	
GO-Na0,25 Genel	C1s G	284,8	17,0	36,0	4,284	Genel Spektrum	0,68
	O1s G	531,2	72,0	53,0	2,797		
	S2p G	167,1	11,0	11,0	2,917		
GO-Na0,25 C1s	C1s-1	284,8	58,0		1,69	sp ² hibridize C-C/C=C	0,68
	C1s-2	286,7	12,9		1,19	C-O (epoksi ve fenolik karbon bileşeni)	
	C1s-3	287,4	16,8		1,28	C=O (karbonil)	
	C1s-4	288,8	8,3		1,69	O-C=O (karboksil)	
	C1s-5	289,5	4,0		1,36	π-π*	
GO-Na0,50 Genel	C1s G	284,8	36,7	62,5	5,034	Genel Spektrum	1,74
	O1s G	531,2	61,6	35,8	5,684		
	S2p G	167,1	1,7	1,7	3,449		
GO-Na0,50 C1s	C1s-1	282,5	7,5		1,86	C-C sp ³	1,74
	C1s-2	283,0	8,2		1,54	C-C sp ³	
	C1s-3	284,3	10,0		1,39	C-C sp ³	
	C1s-4	284,8	9,6		1,41	sp ² hibridize C-C/C=C	
	C1s-5	286,4	64,7		3,92	C-O (epoksi ve fenolik karbon bileşeni)	
GO-Na1 Genel	C1s G	284,8	18,0	37,4	3,883	Genel Spektrum	0,72
	O1s G	533,4	71,0	51,6	2,899		
	S2p G	170,4	11,0	11,0	2,882		
GO-Na1 C1s	C1s-1	284,8	29,8		1,52	sp ² hibridize C-C/C=C	0,72
	C1s-2	285,2	30,7		1,99	sp ³ hibridize C-C	
	C1s-3	287,3	27,2		1,56	C=O (karbonil)	
	C1s-4	288,9	10,9		1,49	O-C=O (karboksil)	
	C1s-5	290,2	1,4		0,92	π-π*	

4. Sonuç

Şekil 3-11 ve Tablo 1-2'den faydalanarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1) Kimyasal oksidasyondan sonra oksijen içeren fonksiyonel gruplarının, grafitteki sp² hibridize karbon atomu (C-C/C=C) pikinde oluşturduğu kusur ve bozukluk nedeniyle, pik yoğunluğunda önemli bir azalma gözlenmiştir. Grafit yapının değişen bu kısımlarına, XPS analizleri sonucu, epoksi ve fenolik karbon (C-O), karbonil (C=O) ve karboksil (O-C=O) fonksiyonel gruplarının yerleştiği belirlenmiştir. Ayrıca bu durum ara tabaka mesafesinin artmasına da neden olmuştur.

2) Kimyasal oksidasyondan sonra GO-Na0, GO-Na0,25, GO-Na0,50 ve GO-Na1 numunelerinin genel C1s (C1s G) spektrumları, 284,8 eV'de asimetric olarak merkezlenmiş ve bu spektruma yapılan Gaussian veya Lorentz dağılım analizleriyle farklı sayıda grupları temsil eden sinyallerin olduğu belirlenmiştir. GO-Na0'da; 286,8 eV'de epoksi ve fenolik (%14,3 pik alanlı) ve 287,5 eV'de karbonil (%15,3 pik alanlı)

fonksiyonel grupları sinyal vermiştir. GO-Na0,25'de; 286,7 eV'de epoksi ve fenolik (%12,9 pik alanlı), 287,4 eV'de karbonil (%16,8 pik alanlı), 288,8 eV'de karboksil (%8,3 pik alanlı) fonksiyonel grupları sinyal vermiştir. GO-Na0,50'de; 286,4 eV'de epoksi ve fenolik (%64,7 pik alanlı) fonksiyonel grubu sinyal vermiştir. GO-Na1'de; 287,3 eV'de karbonil (%27,2 pik alanlı) ve 288,9 eV'de karboksil (%10,9 pik alanlı) fonksiyonel grupları sinyal vermiştir. Epoksi ve fenolik karbonun GO-Na1 yapısında bulunmamasından dolayı, bu sentezin başarılı olmadığı söylenebilir. Her sentezde farklı fonksiyonel grupların bulunmasının farklı NaNO₃ konsantrasyonundan kaynaklandığı söylenebilir [27]. Bu sonuç, XRD analiziyle elde edilen sonucu desteklemektedir.

3) GO-Na0 ve GO-Na0,50 genel spektrumlarında, S2p pik yoğunluklarının (yaklaşık %1,5) diğer numunelerdeki S2p pik yoğunluklarından (%11) düşük olmasından dolayı bu iki sentezin/ürünün daha saf elde edildiği söylenebilir. Çünkü oksitleyici ajan olarak kullanılan KMnO₄ ve H₂SO₄, di mangan heptaoksit (Mn₂O₇) oluşturarak grafitteki doymamış grupları epoksit ağırlıklı fonksiyonel gruplara dönüştürmüştür. Bunun yanı sıra, oksidasyondan sonra kükürt miktarının azlığı reaksiyona giren sülfürik asidin veya kovalent bir şekilde bağlanan sülfatların başarılı olduğunu gösterir [28].

4) Kimyasal oksidasyondan sonra GO-Na0, GO-Na0,25, ve GO-Na0,50 numunelerinde; O1s genel spektrumlarının 531,2 eV ve S2p genel spektrumlarının 167,1 eV olup literatürle uyum içerisindedir [20-21]. GO-Na1'de bu değerlerin sırasıyla 533,4 ve 170,4 eV olması bu sentezin başarılı gerçekleşmediği sonucunu desteklemektedir.

5) C1s, O1s ve S2p spektrumlarından başka pik yoğunluğu az da olsa yaklaşık 231 eV'de S2s ve yaklaşık 25 eV'de O2s zayıf pikleri de gözlenmiştir. Yaklaşık 405 eV'de görülen N1s pikine hiç rastlanmaması ise başarılı sentezlenen ürünlerin saf olduğunu göstermektedir [20-21].

6) Kimyasal oksidasyondan sonra C/O atom oranları; Grafit için 42,48 iken GO-Na0 ve GO-Na0,50 numunelerinde 1,74 ve GO-Na0,25 numunesinde ise 0,68 gibi önemli bir azalma gözlenmiştir. Bu sonuçlar, grafit bazal düzlemine bağlanan farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplardan dolayı kimyasal oksidasyonun başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Literatürde başarılı GO sentezlerinde C/O oranının 3'den küçük olduğu rapor edilmiştir [20-21].

Elde edilen sonuçlar ışığında, mevcut şartlarda elde edilen sentezlerin, farklı özelliklere sahip grafen oksit örnekleri oldukları ve literatür ile 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] Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229.
- [4] Huang, X., Qi, X., Boey, F., & Zhang, H. (2012). Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 666-686.
- [5] Paulchamy, B., Arthi, G., & Lignesh, B. D. (2015). A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial. *J Nanomed Nanotechnol*, 6(1), 1.
- [6] Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M. H., Ersoy, M. S., & Karataş, Ş. (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya University Journal of Science*, 20(2), 349-357.
- [7] Sun, L., & Fugetsu, B. (2013). Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*, 109, 207-210.
- [8] Brisebois, P. P., & Sijaj, 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.
- [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] Eigler, S., & Dimiev, A. M. (2016). Characterization techniques. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley and Sons.
- [16] Paynter, R. Royston Paynter INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications 1650 boul. Lionel-Boulet Varennes Québec J3X 1S2.
- [17] Muralikrishna, S., Sureshkumar, K., Varley, T. S., Nagaraju, D. H., & Ramakrishnappa, T. (2014). In situ reduction and functionalization of graphene oxide with L-cysteine for simultaneous electrochemical determination of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II) ions. *Analytical Methods*, 6(21), 8698-8705.

- [18] Shulga, Y. M., Shulga, N. Y., & Parkhomenko, Y. N. (2015). Carbon nanostructures reduced from graphite oxide as electrode materials for supercapacitors. *Modern Electronic Materials*, 1(1), 1-9.
- [19] Al-Gaashani, R., Najjar, A., Zakaria, Y., Mansour, S., & Atieh, M. A. (2019). XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, 45(11), 14439-14448.
- [20] Johra, F. T., Lee, J. W., & Jung, W. G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2883-2887.
- [21] JRani, J. R., Lim, J., Oh, J., Kim, D., Lee, D., Kim, J. W., ... & Jun, S. C. (2013). Substrate and buffer layer effect on the structural and optical properties of graphene oxide thin films. *RSC advances*, 3(17), 5926-5936.
- [22] Zhao, J., Liu, L., & Li, F. (2015). *Graphene oxide: physics and applications* (Vol. 1, p. 161). London, UK:: Springer.
- [23] Fujimoto, A., Yamada, Y., Koinuma, M., & Sato, S. (2016). Origins of sp³C peaks in C1s X-ray photoelectron spectra of carbon materials. *Analytical chemistry*, 88(12), 6110-6114.
- [24] Weippert, J., Ulas, S., Strelnikov, D., Böttcher, A., & Kappes, M. M. (2018). Formation of sublimable nanographene oxides by reacting coronene films with atomic oxygen. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(50), 28588-28600.
- [25] Barinov, A., Malcioglu, O. B., Fabris, S., Sun, T., Gregoratti, L., Dalmiglio, M., & Kiskinova, M. (2009). Initial stages of oxidation on graphitic surfaces: photoemission study and density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(21), 9009-9013.
- [26] Aliyev, E., Filiz, V., Khan, M. M., Lee, Y. J., Abetz, C., & Abetz, V. (2019). Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris. *Nanomaterials*, 9(8), 1180.
- [27] Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38-49.
- [28] Eigler, S., Grimm, S., Hof, F., & Hirsch, A. (2013). Graphene oxide: a stable carbon framework for functionalization. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(38), 11559-11562.