

Grafen Üretiminde Ucuz ve Çevreci Yeni Bir Yöntem



Ersin DENİZCİ^{1*}, Tuğçe PARMAKSIZ¹, Aytül ÜNAL¹, Edip BAYRAM², Çağdaş KIZIL²

¹ Muhittin Mustafa Böcek An. Lisesi, Antalya, Türkiye.

² Akdeniz Üni. Fen Fakültesi Kimya Böl., Antalya, Türkiye.

* ersin.tubitak@hotmail.com

Geliş Tarihi: 07.04.2018 Kabul Tarihi: 20.06.2018

ÖZET: Grafenin endüstriyel üretiminde kullanılan kimyasal miktarının azaltılması için yeni ekonomik, çevreci ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi ve geliştirilen yöntemle elde edilen ürünlerin elektrokimyasal pillerde kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

Levha ve çubuk grafitler bilyeli değirmende grafit kütlelerinin % 25'i kadar kuru buz ve grafit kütlelerinin 10 katı kadar 2-10 mm çaplı paslanmaz çelik bilyelerle 500 rpm dönme hızında 36 saat işlem yapılmıştır. Ürünler asit ile yıkanmış ve vakumlu fırında kurutulmuştur. Levhadan elde edilen ürün L, çubuktan elde edilen ürün K, karşılaştırma amacı ile Hummer yöntemiyle ön oksidasyona uğratılmış grafit oksit GO olarak etiketlenmiştir. Örneklerin SEM görüntüleri çekilmiş ve su (s), izopropil alkol (i) ve kloroform (k) ile çözünürlük testleri yapılmıştır. Örneklerin spesifik kapasitans değerlerinin hesaplanması amacıyla Dönüşümlü Voltametri (CV) çalışmaları yapılmıştır. SEM'de GO ile karşılaştırıldığında, kuru buzla üretilen L ve K grafit oksitlerindeki grafen plakalarının birbirinden ayrıldığı görülmüştür.

Çözünürlük testinde GO'nun, su ve izopropil alkolde çöktüğü, kloroformda (GO-k) ise çökmediği, L'nin suda çöktüğü, izopropil alkol ve kloroformda çökmediği, K'nın ise su, izopropil alkol ve kloroformda çökmediği görülmüştür. CV sonuçlarına göre, kuru buz işlemiyle elde edilen örneklerin spesifik kapasitans değerleri, GO örneği ile karşılaştırıldığında 3M H₂SO₄ çözeltisinde K örneği için % 92 oranında arttığı, 6M KOH çözeltisinde ise L örneği için % 28 ve K örneği için % 84 oranında arttığı, görülmüştür. Bu yöntemin grafitin yüzey alanı ve kapasitansını artırarak, enerji uygulamalarında depolayabileceği enerji miktarının artırılacağı ve Grafitoksit üretiminde çok fazla kimyasalın gereksiz kullanımını ortadan kaldırılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Grafen, Grafitoksit, Kuru buz, Dönüşümlü Voltametri

A NEW CHEAP AND GREEN METHOD OF GRAPHENE PRODUCTION

ABSTRACT: It is aimed to develop new economical, environmentally friendly and effective methods to reduce the amount of this chemical used in industrial production of graphite and to investigate the usability of the products obtained by the developed method in electrochemical batteries.

Plate and bar graphite were processed with dry ice for 25 hours at 25% of the graphite mass and for 36 hours at 500 rpm rotation speed with stainless steel balls 2-10 mm diameter 10 times as large as graphite mass. The products were washed with acid and dried in a vacuum oven. Product L obtained from the plate was labeled as product K obtained from the bar, graphite oxide GO preliminarily oxidized by Hummer method for comparison purpose. SEM images were taken of the samples and solubility tests were performed with water (s), isopropyl alcohol (i) and chloroform (k). Cyclic Voltammetry (CV) studies were carried out to calculate the specific capacitance values of the samples.

Compared with GO in SEM, graphite plates in the L and K graphite oxides produced by dry ice were separated from each other. In the solubility test, it was observed that GO precipitated in water and isopropyl alcohol, did not precipitate in chloroform (GO-k), precipitated in water, did not precipitate in isopropyl alcohol and chloroform, and did not precipitate in water, isopropyl alcohol and chloroform. According to the CV results, the specific capacitance values of the samples obtained by the dry ice process increased by 92% for the K sample in the 3M H₂SO₄ solution and 28% for the L sample and 84% for the K sample in the 6M KOH solution, respectively, as compared to the GO sample. By increasing the surface area and the capacity of the graphite, this method can increase the amount of energy that can be stored in energy applications and the unnecessary use of many chemicals in graphite oxide production can be removed.

Keywords: Graphene, Graphite oxide, Dry Ice, Cyclic Voltammetry

GİRİŞ

Grafen elde etme işlemleri oldukça maliyetli ve zahmetlidir. Çalışmanın amacı, grafenin endüstriyel üretiminde kullanılan H_2SO_4 , KNO_3 , $KMnO_4$ ve H_2O_2 miktarının azaltılması için yeni ekonomik, çevreci ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi ve geliştirilen yöntemle elde edilen ürünlerin elektrokimyasal pillerde kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.

Grafite, yumuşak, yağlı, kâğıt üzerinde iz bırakan, siyah renkli katı bir maddedir. Grafit kristal yapılı olup grafen tabakalarından oluşur. Grafen, karbon atomunun bal peteği örgülü yapılarından bir tanesine verilen isimdir. Grafenin, üstün mekanik ve elektriksel özellikleri ile pil teknolojisinde devrim yaratması beklenmektedir. Bu çalışmada Grafitin yüzey alanı ve kapasitesinin artırılması hedeflenmiştir. Bu sayede grafitin kuru pil gibi enerji uygulamalarında depolayabileceği enerji miktarının artırılması amaçlanmıştır. Çalışmada grafitin yüzey alanının ve kapasitesinin artırılması için literatürde var olan zehirli maddelerin kullanıldığı yöntemler yerine, sadece kuru buzun (katı CO_2) kullanıldığı yeni ve çevreci mekanik bir yöntem kullanılmıştır. Literatürde kullanılan yöntemle ilgili tek çalışma In-Yup Jeon ve arkadaşları 2012 olup bu çalışmada oldukça saf ve pahalı grafit kullanılmıştır. Çalışmamızda endüstriyel olarak kullanılan farklı formlardaki (kalem, levha) ve ucuz grafit örnekleri kullanılmış ve yöntemin bu grafitler üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada bahsedilen grafit, grafen, pil ve kuru buz hakkında bilgiler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Grafite karbon atomlarının üst üste yığılması ve geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanması ile oluşan bir yapıdır. Grafit yapısı içerisinde karbon atomlarının meydana getirdikleri düzlem içerisinde bağlar kuvvetlidir ancak düzlemler arasındaki bağlar ise zayıftır (Tiyek vd. 2016). Grafen ise hegzagonal yapı içerisinde düzenli karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaptığı tek katmanlı bir nano parçacıktır (Sengupta vd. 2011, Topçu 2012). İki boyutlu, tek atom kalınlığında ve kuvvetli bağ yapısı ile eşsiz moleküler bir yapı olan grafen, çok iyi elektriksel, elektrokimyasal, optik, termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Bu önemli özellikleri ile grafen materyali, termal ve elektriksel iletkenliğinde, nanokompozitleri güçlendirmede, saydam iletken filmlerde, ultra ince karbon filmlerde, elektronik devrelerde, sensörlerde (kimyasal ve biyosensörler), ilaç ve gen salınım araçlarında, ağır metalleri ayrıştırma, nanoelektronikte, ekranlar için saydam ve esnek elektrotlarda, enerji depolama cihazlarında uygulama alanları bulmaktadır (Song vd. 2014, Ersoy vd. 2015). Grafenin aksine, yapısında çeşitli oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen bulunduran (Botas vd. 2013, Chen vd. 2013, Song vd. 2014) grafen oksidin (GO), çözeltilerde kolaylıkla disperse olması, dielektrik özelliği, şeffaflığı, elektronik özelliklerinin ayarlanabilir olması ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanım alanları gün geçtikçe genişlemektedir. Diğer yandan hidrofilik özellikli olan GO sp^2 bağlarının bozulması sebebiyle elektriksel iletkenlik açısından yalıtkan sınıfına girmektedir (Park ve Ruoff 2009, Marcano vd. 2010).

Grafitin kullanıldığı en önemli alanlardan biri de pillerdir. Piller temel olarak elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak depolayan ve istendiğinde tekrar elektrik enerjisi olarak geri verebilen araçlardır. Ticari olarak piyasada çeşitli boyutlarda ve tiplerde piller bulunmaktadır. Piller kullanım şekillerine bağlı olarak primer, sekonder (ikincil) ve rezerve piller

olarak üç sınıfta değerlendirilebilir. Primer piller sadece bir defa kullanılan satın alındığında şarjlı olarak gelen ve kullanıldıktan sonra atılan pillerdir. Bu tip pillere örnek olarak alkali piller verilebilir. Sekonder piller ise tekrar şarj edilebilir pillerdir. Pilde gerçekleşen reaksiyonun tersinir olmasından dolayı bu tip piller şarj edilip tekrar kullanılabilirler. Ancak bu şarj/deşarj işlemi belli sayılarda gerçekleştirilebilirler. Her pil kimyasal yapısı, ortam şartları, elektrolitin korozif olup olmaması, kullanım şekline göre çevrim şartları değişiklik gösterebilmektedir (Biçer 2012).

Grafit üst üste yığılı birçok grafen tabakası, nanotüp boru haline yuvarlatılmış grafen tabakası, fulleren ise buruşturulup top haline getirilmiş grafen tabakasıdır (Şekil 1). Aslında bu allotropların birçok elektronik ve yapısal özelliği grafenin özelliklerinden elde edilir. Buna rağmen bu allotroplar arasında grafen keşfi gerçekleştirilen en son yapıdır. Fullerenler 1980'lerde, nanotüpler 1990'larda keşfedilirken grafen Andre Geim ve çalışma grubu (2004) tarafından şaşırtıcı bir şekilde selo bant (scotch tape method) metodu olarak bilinen grafitten tabaka soyma yöntemi ile elde edilmiştir (Novoselov vd.2004, Kozal 2012).

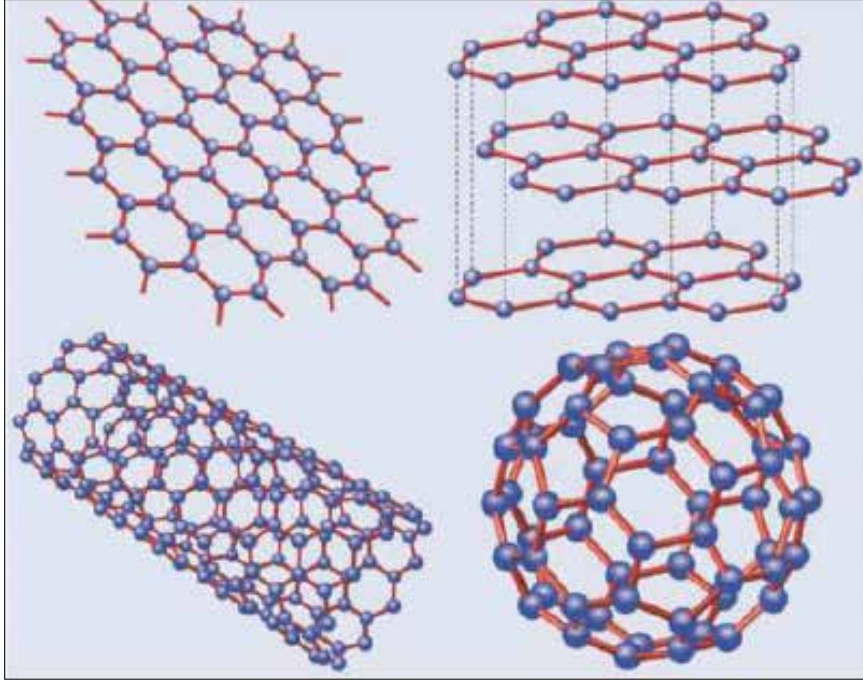
2004 yılında şaşırtıcı bir şekilde bilim adamları iki boyutlu grafen kristallerini ayırmayı başardılar. Andre Geim, Kostya Novoselov ve proje arkadaşları sıradan bir yapışkan selobantı grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak tekil grafen katmanını ayırmayı başardılar ve izole ettikleri grafen katmanını basit bir optik mikroskop ile gözlemlədiler (Novoselov vd. 2004). Bu olay ilk başlarda pek dikkat çekmedi. Fakat daha sonraları grafende keşfedilen kütesiz Dirac fermiyonları (Novoselov vd. 2005), anormal kuvantum hall etkisi (Zhang vd. 2005), oda sıcaklığında balistik taşınma (Novoselov vd. 2004), Klein paradoksu (Andrea vd 2009), gibi yeni olgular grafende deneysel olarak gözlemlendi. Bunlar sonucunda grafene olan ilgi son derece arttı ve artmaya da devam etmekte.

Grafen yaygın olarak şu yöntemler ile elde edilmektedir (Bedeloğlu ve Taş 2016);

1. Katman Ayırma Yöntemi (Eksfoliasyon Yöntemi)
2. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
3. Grafen Oksitin İndirgenmesi

Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılanı ucuz ve endüstriyel üretime uygun olan "Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi"dir. Yöntem "Hummer" yöntemi olarak bilinir ve bu yöntemin modifiye edilmiş formları da mevcuttur (Hummert ve Offeman 1958). Hummert metodu ile oksidasyondan sonra epoksi ve hidroksil fonksiyonel gruplar, zayıf bağ yapılı grafit tabakaları arasına yerleşmektedir. Su ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar, karıştırma işlemi ile tabakalar arasına girdirilerek kuvvetli etkileşim kurdurulur ve tabakaların birbirinden uzaklaştırılması sağlanır. Böylece hidrofobik olan grafit, hidrofilik ve dağılma gösteren GO'ya dönüşmüş olur (Tiyek vd. 2016). Yöntemin en önemli dez avantajı ise grafen tabakalarını ayırmak için yapılan ön oksidasyon basamağında çok miktarda ve derişik asit (H_2SO_4), yükseltgen ($KMnO_4$, H_2O_2) ve KNO_3 gibi kimyasalların kullanılmasıdır. Önerilen yöntemle, bu kimyasalların kullanımının ortadan kaldırılması ve ön oksidasyonla elde edilen sonuçların daha ucuz ve çevreci olan yeni bir yöntemle de elde edilmesi amaçlanmıştır.

Kuru buz donmuş karbondioksittir. Katı sudan çok daha yoğundur ve donma noktası da çok daha düşüktür. Gaz



Şekil 1. Karbon atomu allotropları (Neto vd. 2006).

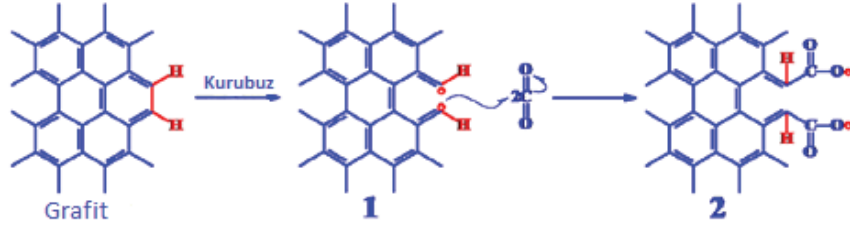


Şekil 2. Kuru buzun görüntüsü.

sıkıştırılarak dışarı ısı vermesi sağlanır ve bu ısı kondansatörler yardımıyla depolanır. Daha sonra birden basınç düşürülünce, madde, alması gereken ısıyı geri alamaz ve buz halinde kalır.

Oda koşullarında (~1 atm) kuru buzda katı-gaz faz geçişi, süblimleşme olur. Adının kuru buz olmasının sebebi de budur. Kuru buz, ılık veya sıcak suya konulursa, havada sisli bir ortam elde edilebilir. Bunun sebebi, kuru buzun süblimleşirken ortamdaki ısıyı almasıdır. Bu, hava içerisinde bulunan su moleküllerini soğutur ve sonuçta ağır hareket eden yoğun bir sis bulutu ortaya çıkar. Aynı şey, sıvı azot için

de geçerlidir. Kuru buz elde etmek için yapılması gereken ilk iş, CO₂ gazını sıvı hale dönüştürmektir. Bunun için de yüksek basınç ve düşük sıcaklık gerekir. Bir tüp içinde sıvı halde bulunan CO₂, tüp eğilerek dışarı döküldüğünde, gürültü ile etrafa dağılır ve sıvı halden gaz haline geçer. Bu değişim için gerekli enerjinin tamamını dışarıdan alamaz (olay çok hızlı cereyan eder) ve bir miktarını kendi içinden alır. Böylece gaz halindeki CO₂ kendini soğutarak donar. Buna karbondioksit karı denir (Şekil 2). Bu olaydan faydalanılarak istenildiği anda -78,5 °C'lik soğuk ortam elde edilebilir (<http://kimyaca.com/kuru-buz/>)



Şekil 3. Bilyeli değirmende CO₂ ile grafitteki grafen tabakalarının kimyasal reaksiyonunun şematik gösterimi (In-Yup vd. 2012).

2. MATERYAL VE METOT

Çalışmada önerilen yöntemle bilyeli değirmende CO₂ ile grafitteki grafen tabakalarının reaktif kenar karbonları üzerinden kimyasal reaksiyona girerek oksidasyonunun sağlanabileceği ve böylece tabakalarının birbirinden ayrılabilmesi ön görülmüştür (Şekil 3). Böylece, grafitin yüzey alanı ile yüzey alanla doğru orantılı olan kapasitesinin artırılması ve sonuçta enerji uygulamalarında depolayabileceği enerji miktarının da aynı oranda artırılması sağlanacaktır. Çalışmada öncelikle piyasadan temin edilen levha ve çubuk şeklindeki grafitler kabaca parçalanmış (Şekil 4a) ve bilyeli değirmenin (Mattek) paslanmaz çelik haznesine yerleştirilmiştir (Şekil 4b). Ardından grafit kütlesinin 10 katı

kadar 2-10 mm çaplı paslanmaz çelik bilyeler konulmuş (Şekil 4c) son olarak da grafit kütlesinin % 25'i kadar kuru buz konularak kapağı sıkıca kapatılmış (Şekil 4d) ve 500 rpm dönme hızında 36 saat işlem yapılmıştır (Şekil 4e). İşlem sonunda elde edilen ürünlerde bulunabilecek metalik safsızlıkları uzaklaştırmak için ürünler 0,1 M, 250 ml HCl asit ile yıkanmış ardından saf su ile yıkanarak 60 °C'de vakumlu fırında (Nüve EV018) kurutulmuştur (Şekil 5). Levhadan elde edilen ürün "L", çubuktan elde edilen ürün ise "K" ile etiketlenmiştir. Ayrıca karşılaştırma amacı ile Hummer yöntemi ile ön oksidasyona uğratılmış grafit oksitte elde edilmiş. Bunun için 10 gr grafit bir behere koyularak +4 °C'lik buz banyosunda 6M H₂SO₄ ve 1M KNO₃ içeren çözeltide 30 dakika bekletilmiş, ardından 1M KMNO₄ eklenmiş ve 30



a) Levha (L) ve Çubuk (K) Grafit

b) Çelik hazne

c) Grafit ve çelik bilyeler



d) Kuru buz

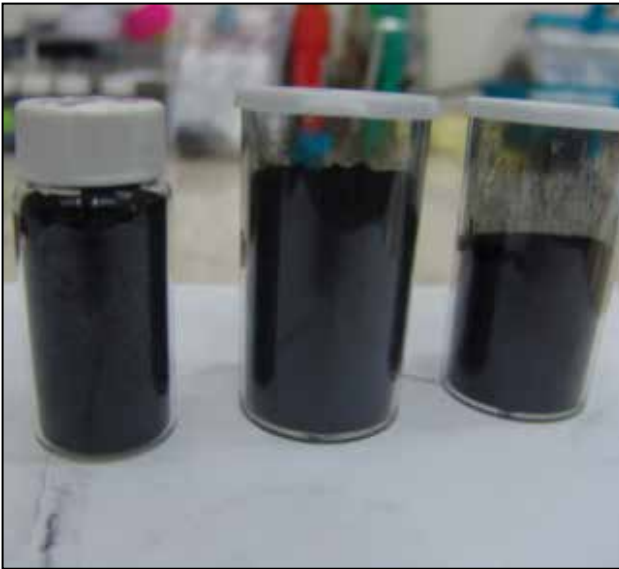


e) Bilyeli Değirmen

Şekil 4. Levha (L) ve Çubuk (K) Grafitlerin hazırlanması.



Şekil 5. Yıkama işlemi.



Şekil 6. Elde edilen Grafittoksit (GO), Levha (L), Çubuk (K) örnekleri.

10 dakika daha bekletilmiştir. Ardından çözelti süzülüp, çökelti saf su ile yıkandıktan sonra 40 °C'de 150 ml % 30'luk H₂O₂ ile 30 dakika muamele edildikten sonra tekrar süzülüp, yıkanıp kurutulmuştur. Elde edilen ürün "GO" olarak etiketlenmiştir (Şekil 6).

2.1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleme Çalışmaları:

Örneklerin morfolojik analizleri SEM görüntüleri ile gerçekleştirilmiştir. Toz formundaki örnekler karbon bant üzerine yerleştirilmiş ve SEM cihazı (LEO 1430) ile farklı büyütme oranlarındaki görüntüleri elde edilmiştir. Böylece görsel olarak yapılan işlem ile tabakalarının ne oranda ayrıştığı belirlenmiştir (Şekil 7).

2.2. Çözünürlük Testi Çalışmaları:

Elde edilen örneklerden 10'ar mg test tüplerine yerleştirilmiş ve üzerine 10'ar ml farklı polariteye sahip su (s), izopropil alkol (i) ve kloroform (k) dökülerek ultrasonik banyoda (İsolab) 1 saat bekletilmiştir (Şekil 8).

2.3. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları:

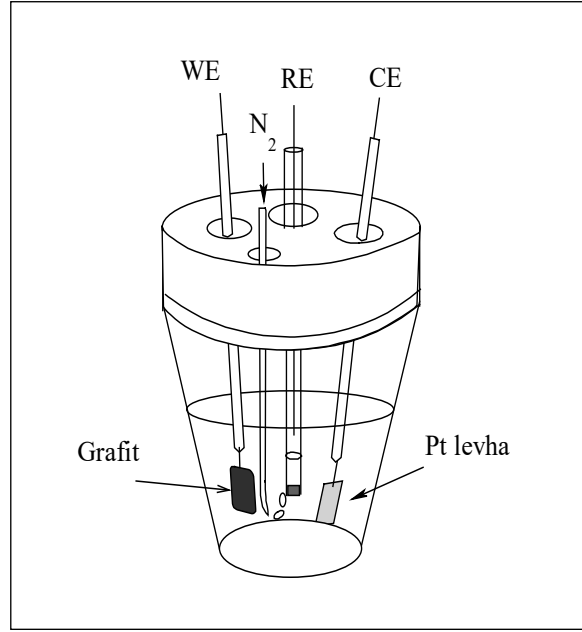
Dönüşümlü Voltametri (CV) çalışmaları, GO, K ve L'nin spesifik kapasitans değerlerinin hesaplanması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 20 mL 3M H₂SO₄ veya 6M KOH çözeltileri aşağıdaki şekilde gösterilen üç elektrotlu hücreye yerleştirilmiştir (Şekil 9). Çalışma elektrotu (WE) olarak GO, L ve K grafit tozlarının sulu karışımlarının camsı karbon elektrot yüzeyine kaplanmasıyla elde edilmiş elektrot (Şekil 10), karşıt elektrot (CE) olarak platin levha ve referans elektrot



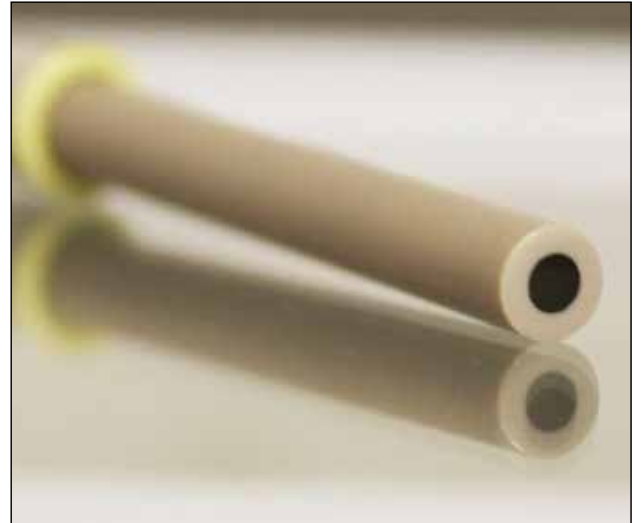
Şekil 7. Örneklerin (GO, L, K) SEM ile görüntülenmesi.



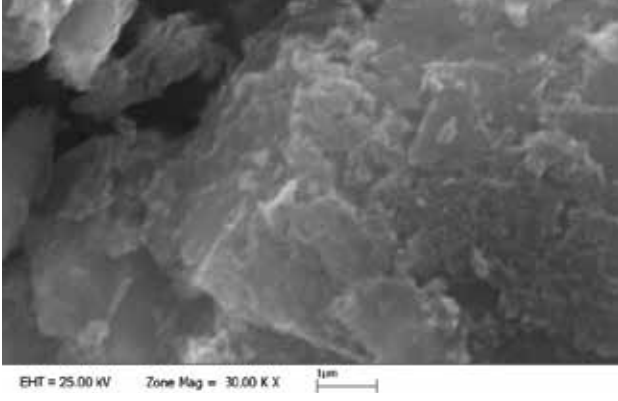
Şekil 8. Çözünürlük Testi.



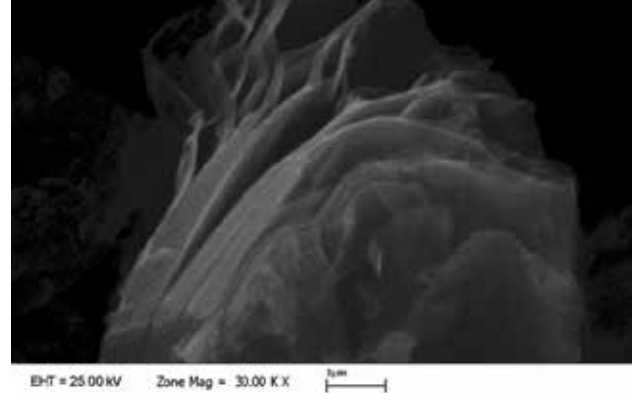
Şekil 9. Dönüşümlü Voltmetri (CV) çalışmalarının yapılması için kullanılan elektrokimyasal hücre.



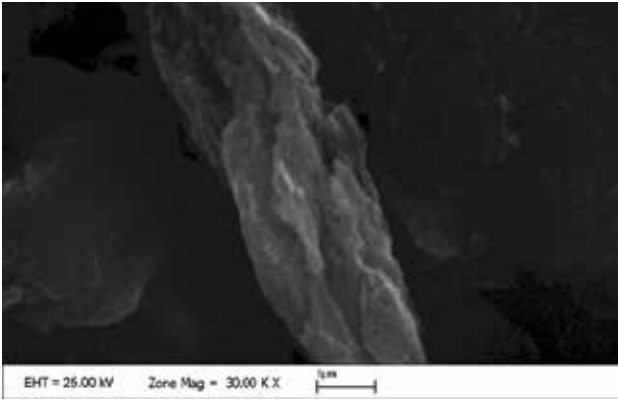
Şekil 10. Dönüşümlü Voltmetri (CV) çalışmaları.



Şekil 11. Karşılaştırma amacı ile H_2SO_4 , $KMNO_4$ ve H_2O_2 kullanılarak ön oksidasyona uğratılmış grafit oksitinin (GO) SEM görüntüsü.



Şekil 12. Levha (L)'nin SEM görüntüsü.



Şekil 13. Çubuk (K)'nin SEM görüntüsü.

(RE) olarak Ag/AgCl referans elektrotu kullanılmıştır. Daha sonra sabit potansiyel tarama hızında ve belirlenen potansiyel aralığında en az üç tarama döngüsü gerçekleşinceye kadar işleme devam edilmiş ve voltammogramlar kaydedilmiştir.

3. BULGULAR

Yapmış olduğumuz çalışmalar sonucunda aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

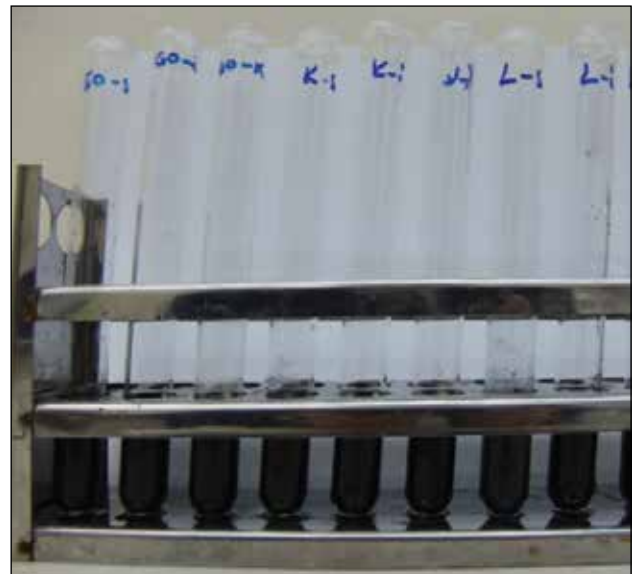
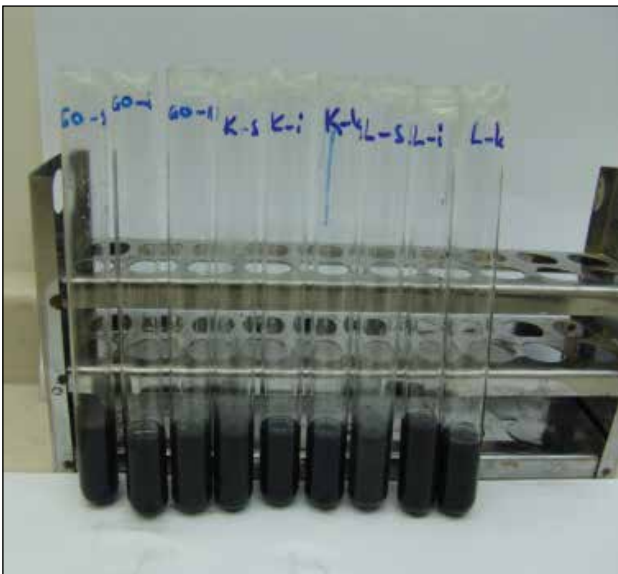
3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleme çalışmaları sonucunda elde edilen görüntüler Şekil 11,12 ve 13'de sırasıyla verilmiştir.

Şekillerdeki sabit kesitlere (1µm) bakıldığında; H_2SO_4 , $KMNO_4$ ve H_2O_2 kullanılarak ön oksidasyona uğratılmış GO ile karşılaştırıldığında, çalışmamızda endüstriyel olarak kullanılan levha ve çubuk formundaki grafit örneklerinden üretilen L ve K grafit oksitlerindeki grafit plakalarının birbirinden ayrıldığı görülmüştür.

3.2. Çözünürlük Testi Çalışmaları

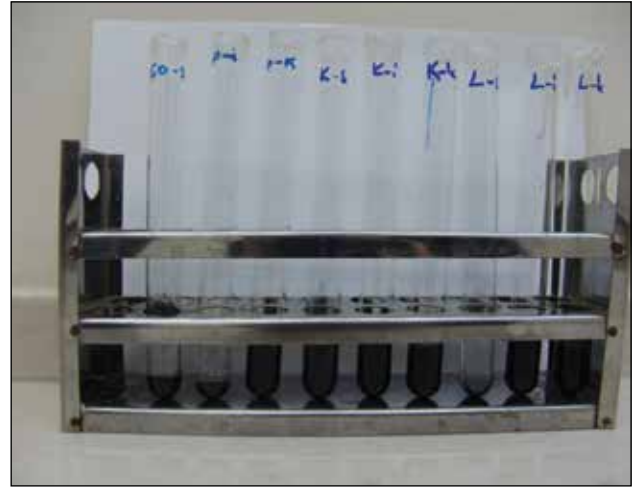
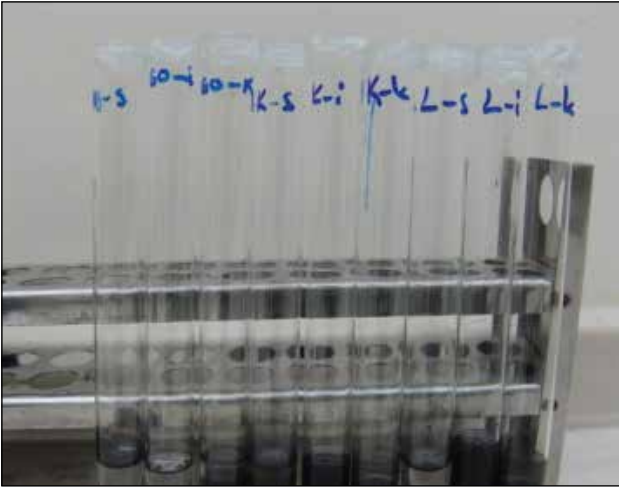
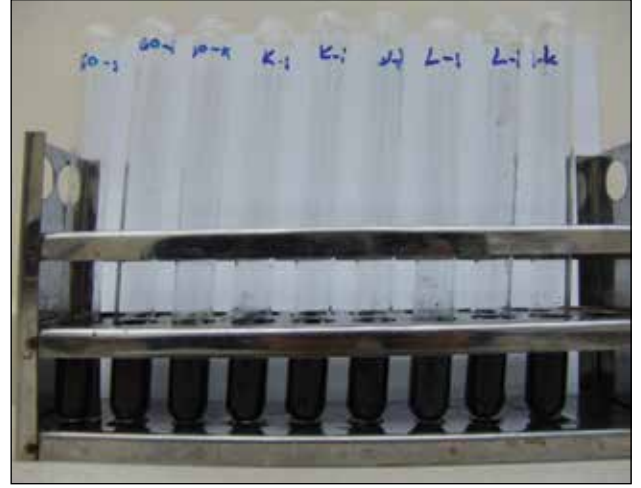
Hummer yöntemi ile H_2SO_4 , $KMNO_4$ ve H_2O_2 kullanılarak grafitin ön oksidasyonundan üretilmiş GO ile L ve K grafitoksit örneklerin su (s), izopropil alkol (i) ve kloroform (k) içindeki



Şekil 14. Çözünürlük Testi örneklerin başlangıç görüntüsü.



Şekil 15. Çözünürlük Testi örneklerin 24 saat sonraki görüntüsü.

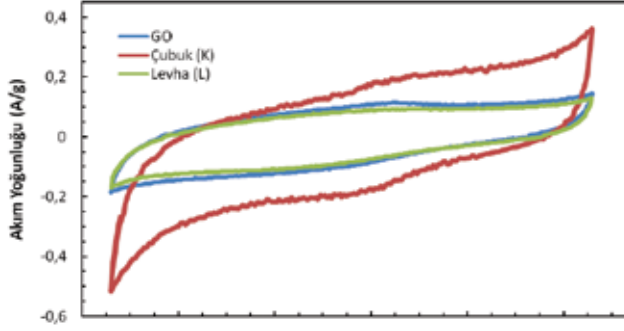


Şekil 16. Çözünürlük Testi örneklerin 2 hafta sonraki görüntüsü.

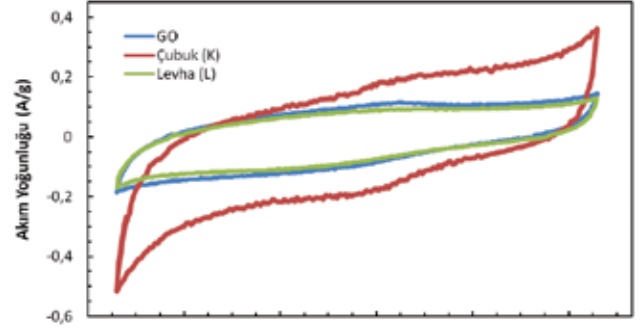
karışımlarının başlangıçtaki, 24 saat sonraki ve 2 hafta sonraki görüntüleri Şekil 14, 15 ve 16'da verilmiştir.

Şekil 14'e bakıldığında tüm örneklerin (GO, L, ve K) ilk başta su (s), izopropil alkol (i) ve kloroform (k) da homojen bir karışım oluşturduğu görülmektedir. 24 saat sonra örnekler incelendiğinde (Şekil 15) GO' nun, su (GO-s) ve izopropil alkolde (GO-i) çöktüğü, kloroformda (GO-k) ise çökmeyeceği görülmüştür. L'nin ise suda (L-s) çöktüğü, izopropil alkol (L-i) ve kloroformda (L-k) çökmeyeceği görülmüştür. K örneğinin

ise su (K-s), izopropil alkol (K-i) ve kloroformda (K-k) çökmeyeceği görülmüştür. Kullanılan çözücülerin polarlık sırası su>izopropil alkol>kloroform sırasındadır. Buna göre, GO'nun kloroformda 24 saat sonunda çökmemesi apolar yapıdaki parçacıklardan oluştuğunu göstermektedir. L'nin ise izopropil alkol ve kloroformda çökmemesi, bu örnekteki grafen tabakalarının bir dereceye kadar CO₂ ile reaksiyon vererek polar hale geldiğini göstermektedir.



Şekil 17. GO, L ve K'nın 3M H₂SO₄ çözeltisinde, 50 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilmiş CV voltamogramları. Potansiyel değerleri referans hidrojen elektrotu (RHE)'na göre düzeltilmiştir.



Şekil 18. GO, L ve K'nın 6M KOH çözeltisinde, 50 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilmiş CV voltamogramları. Potansiyel değerleri referans hidrojen elektrotu (RHE)'na göre düzeltilmiştir.

24 saat sonunda K'nın her üç çözücünde de çökmemesi K'yı oluşturan parçacıklardaki grafen tabakalarının CO₂ ile yüksek miktarda reaksiyona girdiğini göstermektedir. Örneklerin 2 hafta sonundaki görüntülerinde ise (Şekil 16) bu sürede kloroform uçtuğu için görüntü alınamamıştır. Bununla birlikte, örneklerin su ve izopropil alkol içerisindeki görüntüleri, 24 saat sonunda elde edilen sonuçları desteklemektedir.

3.3. Dönüşümlü Voltmetri Çalışmaları

GO, L ve K örneklerinin 50 mV/s potansiyel tarama hızında ve 3 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilmiş CV voltamogramları Şekil 17'de, 6M KOH çözeltisinde elde edilmiş CV voltamogramları ise Şekil 18'de verilmiştir. Burada potansiyel değerleri referans hidrojen elektrotu (RHE)'na göre düzeltilmiştir.

Örneklerin spesifik kapasitans değerleri (F.g-1), deneysel olarak elde edilen voltamogramlardaki yüklerden aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Alvarez vd. 2004);

$$C = (q_a + |q_c|) / m \Delta V \quad (\text{Eşitlik 1})$$

burada, q_a ve q_c sırasıyla pozitif ve negatif taramalardan elde edilen anodik ve katodik voltametrik yükler, m grafit elektrotun kütlesi, ΔV (V) çalışılan potansiyel aralığıdır. Grafik 1'deki voltamogramlardan elde edilen veriler, Eşitlik 1 kullanılarak GO, K ve L örneklerinin H₂SO₄ ve KOH çözeltilerindeki spesifik kapasitans değerleri hesaplanmış ve Tablo 1'de verilmiştir. Kuru buz işlemiyle elde edilen örneklerin spesifik kapasitans değerleri, GO örneği ile karşılaştırıldığında 3M H₂SO₄ çözeltisinde K örneği için % 92

oranında arttığı, 6M KOH çözeltisinde ise L örneği için % 28 ve K örneği için % 84 oranında arttığı, görülmektedir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

SEM görüntülerinde ile GO karşılaştırıldığında, endüstriyel olarak kullanılan levha ve çubuk formundaki grafit örneklerinden çalışmamızda uygulanan yöntem ile üretilen L ve K grafit oksitlerindeki grafen plakalarının birbirinden ayrıldığı sonucuna varılmıştır.

Çözünürlük testinde GO'nun, su ve izopropil alkolde çöktüğü, kloroformda (GO-k) ise çökmediği, L'nin suda çöktüğü, izopropil alkol ve kloroformda çökmediği, K'nın ise su, izopropil alkol ve kloroformda çökmediği görülmüştür. GO nun kloroformda 24 saat sonunda çökmemesi apolar yapıdaki parçacıklardan oluştuğunu göstermektedir. L'nin ise izopropil alkol ve kloroformda çökmemesi, bu örnekteki grafen tabakalarının bir dereceye kadar CO₂ ile reaksiyon vererek polar hale geldiğini göstermektedir. 24 saat sonunda K'nın her üç çözücünde de çökmemesi K'yı oluşturan parçacıklardaki grafen tabakalarının CO₂ ile yüksek miktarda reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Kuru buz işlemiyle elde edilen örneklerin spesifik kapasitans değerleri, GO örneği ile karşılaştırıldığında 3M H₂SO₄ çözeltisinde K örneği için % 92 oranında arttığı, 6M KOH çözeltisinde ise L örneği için % 28 ve K örneği için % 84 oranında arttığı, görülmektedir. Hummer yöntemiyle üretilen GO örneği ile kıyaslanarak elde edilen bu önemli artışlar, uygulanan kuru buz işlemiyle grafitin yüzey alanının artmasının bir sonucudur. CV ile elde edilen bu sonuçlar,

Tablo 1. Elde edilen ürünlerin CV voltamogramlarından hesaplanan spesifik kapasitans (F/g) değerleri.

Örnekler	3M H ₂ SO ₄	6M KOH
GO	30,5	25,9
Çubuk (K)	58,4	47,6
Levha (L)	26,8	33,2

çözünürlük ve SEM ile elde edilen sonuçları desteklemektedir. Spesifik kapasitans, uygulanan elektrik potansiyeli sonucu grafit elektrotun yüzeyinde depolanan iyon miktarıyla orantılı bir parametredir. Depolanan iyon miktarı da grafitin yüzey alanıyla doğru orantılı olduğundan, kuru buz uygulama işleminin, grafitteki grafen plakalarının arasını açarak yüzey alanı genişlettiği (Şekil 3) sonucuna varılmıştır.

Uygulanan bu yeni yöntem ile grafitin yüzey alanı ve dolayısı ile kapasitansı artırılmıştır. Böylece enerji uygulamalarında depolayabileceği enerji miktarı da aynı oranda artırılabilir. Ayrıca, Hummer yöntemi ile üretilen GO'dan çok daha yüksek spesifik kapasitans değerlerinin elde edilmesi, bu yöntemle grafen üretiminde kullanılan ön oksidasyon basamağının yerine, mevcut yöntemin kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu sonuç, çok fazla miktarda kimyasalın gereksiz kullanımını da (10 gr grafit için 2 gr KNO_3 eklenmiş 500 ml 6M H_2SO_4 , 250 ml

1M $KMNO_4$ ve 150 ml % 30'luk H_2O_2) ortadan kaldırarak, maliyetin düşmesine ve çevrenin korunmasına katkıda bulunacaktır.

Çalışmadan elde edilen sonuçların ülke ekonomisine getirisinin çok fazla olacağı da düşünülmektedir. Yapılan literatür çalışmaları sonucu, kapasitans artırma ve grafen elde etme işlemlerinin oldukça maliyetli ve zahmetli olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, önerilen yöntem mevcutlarla karşılaştırıldığında, endüstriyel üretime uygun daha pratik ve ucuz bir yöntemdir. Sonuç olarak bu yöntemle elde edilen grafit oksit, alkali pillerde kullanımı halinde pil kapasitesini önemli ölçüde artırabileceği ön görülmektedir (Akbulduk 2012, Varol ve Hür 2012, <http://bilimania.com/component/content/article/35-bilisim-teknolojileri/3225-yeni-pil-teknolojisi>, Erbatur 2012, Arseven 2010, Bedeloğlu ve Taş 2016).

KAYNAKLAR

- Akbulduk S., 2012. "Grafen". Nanobülten, Aylık Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi, 5-10 s. Aralık.
- Alvarez, S., Blanco-Lopez, M.C., Miranda-Ordieres, A.J., Fuentetaja, A.B., Centeno, T.A. 2004. "Electrochemical capacitor performance of mesoporous carbons obtained by templating technique". Carbon, 43: 855-894.
- Andrea F., Young Philip Kim., 2009. "Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions". Nature Physics 5: 222.
- Arseven M., 2010. "Nanokarbon ve Formları". Hacettepe Üniversitesi, İleri Malzemeler Araştırma Grubu Nanoteknoloji&Nanotıp Anabilim Dalı. Ankara
- Bedeloğlu, A., Taş, M., 2016. "Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri". AKU J. Sci. Eng. 16. 031203 (544-554).
- Biçer, E., 2012. "Lityum İyon Pillerde Yeni Organik Polimerler". Ankara Üniv. Fen Bil. Enst. Doktora Tezi, Ankara 178 s.
- Botas C., Alvarez P.A., Blanco P., Granda M., Blanco C., Santamaría R.A., Romasanta L.J., Verdejo R., López-Manchado M.A., Menéndez R., 2013. "Graphene Materials With Different Structures Prepared From The Same Graphite By The Hummers And Brodie Methods". Carbon 65, 156-164.
- Chen J., Yao B., Li C., Shi G., 2013. "An Improved Hummers Method For Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide". Carbon 64, 225-229.
- Erbatur O., 2012. "Ultrasonik Etkileşim ve Süperkritik Çözgenler Aracılığı ile Grafen Üretimi ve Grafen-İletken Polimer Kompozitleri Geliştirilmesi". Çukurova Üniversitesi Fen Ed. Fakültesi Kimya Bölümü Adana.
- Ersoy M.S., Dönmez U., Yıldız K., Salan T., Yazıcı M., Tiyek İ., Alma M.H., 2015. "Graphene Applied Textile Materials For Wearable E-Textiles". 5th International Istanbul Textile Congress: Innovative Technologies "Inspire To Innovate", Book of Proceedings, pp.82-86, 11th -12th September, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey.
- <http://bilimania.com/component/content/article/35-bilisim-teknolojileri/3225-yeni-pil-teknolojisi>, 17.11.2018
- <http://kimyaca.com/kuru-buz/>, 17.11.2017
- Hummers W. S., Offeman R. E. 1958. "Preparation of graphitic oxide" J. Am Chem Soc, (80):1339-1339.
- In-Yup J., Yeon-Ran S., Gyung-Joo S., Hyun-Jung C., Seo-Yoon B., Javeed M., Sun-Min J., Jeong-Min S., Min-Jung K., Dong Wook C., Liming D., Jong-Beom B. 2012. "Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling", PNAS, (109):5588-5593.
- Kozal, B., 2012. "Karbon Tabanlı Petek Örgülerin Elektronik Özellikleri". Ankara Üniv. Fen Bil. Enst. Doktora Tezi. 119 s. Ankara
- Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M., 2010. "Improved Synthesis of Graphene Oxide". American Chemical Society ACSNANO, Vol.4 No.8.
- Neto A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., 2006. "Drawing conclusions from graphene". Phys. World 19, 33.
- Novoselov, K. S. et al. 2005. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene". Nature 438 (7065): 197-200. doi:10.1038/nature04233. PMID 16281030.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Yang, D. Zhang. Y., Dubonos S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., 2004. "Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds". Science 306: 666.
- Park S., Ruoff R., 2009. "Chemical Methods For The Production of Graphene", Nature Nanotechnology, 4, 217-224.
- Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A.K., 2011. "A Review On The Mechanical And Electrical Properties of Graphite And Modified Graphite Reinforced Polymer Composites", Prog. Polym. Sci. 36, 638-670.
- Song J., Wang X., Chang C.T., 2014, "Preparation and Characterization of Graphene Oxide", Hindawi-Journal of Nanomaterials, Vol. 2014, Article ID 276143, 6 p.
- Tiyek, İ., Yazıcı, M., Alma, M., H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Uruş, S., Karataş, Ş., Karteri, İ., 2016. "Nanolif Yapılı Poli (Akrilonitril-Vinil Asetat)/Grafen Oksit Yapıların Karakterizasyonu". Journal of Textiles and Engineer. Cilt (Vol) : 23, Sayı (No) : 102 (82-92)
- Topçu A. A., 2012. "A Green Pathway For The Production of Chemically Exfoliated Graphene Sheets With The Assistance of Microwave Irradiation". Master of Science, Koç University.
- Varol G.A., Hür E., 2012. "Elektrokimyasal Yolla Karbon Malzeme Üzerinde Biriktirilen Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen) ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen) Filmlerinin Süperkapasitör Aktif Materyali Olarak Kullanımlarının Araştırılması". IV. Ulusal Polimer Bilim Ve Teknoloji Kongresi 5-8 Eylül. Çanakkale.
- Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., Kim, P., 2005. "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene". Nature 438: 201-204. doi:10.1038/nature04235.