



Grafen Oksitin Hummers Metodu ile Sentezlenmesine Etki Eden Parametrelerin İyileştirilmesi

Nuket KARTAL TEMEL^{1}, Kadriye SERTAKAN¹, Ümit Nazlı TEMEL²*

¹Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, TR-58140, Sivas / TÜRKİYE

²Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, TR-58140, Sivas / TÜRKİYE

Received: 20.11.2017; Accepted: 25.11.2017

<http://dx.doi.org/10.17776/csj.356379>

Özet: Bu çalışmada, kimyasal bir yöntem olan Hummers metodu ile Grafen oksitin sentezlenmesine etki eden parametreler araştırılmıştır. Bu kapsamda Hummers metodu kullanılarak Grafen oksitin kısa sürede, daha kaliteli ve daha az kimyasal madde kullanılarak sentezlenmesine etki eden parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla asit tipi, asit miktarı, KMnO₄ miktarı, H₂O₂ miktarı, sıcaklık ve karıştırma süresi gibi Hummers metodu parametreleri değiştirilerek yaklaşık 44 adet grafen oksit sentezlenmiş ve bu ürünlerin bir kısmının karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon analizi sonunda, grafen oksitin en iyi hangi koşullarda sentezleneceğine karar verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafit, Grafen Oksit, Hummers Metodu

Improvement of Affecting Parameters to Synthesis Grafene Oxide by Hummer Method)

Abstract: This study contains observation of parameters that affect the synthesis of graphene oxide by using of chemically Hummers Method. In this respect, it is aimed to determination of parameters that affects the synthesis of the graphene oxide such as duration, quality and chemical substance amount. The Hummers parameters such as acid type and rate, amount of KMnO₄ and H₂O₂, temperature and mixing time were changed and approximately 44 graphene oxide products were synthesized. The characterization analyses of this obtained products were made.

Keywords: Graphite, Graphene Oxide, Hummers Method

1. GİRİŞ

Organik kimyanın temel yapı taşlarından biri olan Karbon ve allotropları günümüzde önemli bir yere sahip olup, yüzyılım en gözde ve en çalışmaya değer malzemesidir. Grafen, karbon atomlarının tek düzlemde altıgen yapıda dizilmesiyle oluşan iki boyutlu, bir atom kalınlığında bir karbon allotropudur [1]. Bir grafen tabakası küresel halde yuvarlandığında Fulleren, silindir şekli verildiğinde ise Karbon nanotüp oluşmaktadır.

Karbon atomları 2s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120 derece açılı sp² melezleşmesi yaparken boşa kalan pz orbitalleri ise grafenin elektronik özelliklerini belirleyerek ona sıra dışı özellikler kazandırır. Grafen tabakası saydam olması nedeniyle elektriği ve ısıyı çok hızlı bir şekilde iletebilir. Buna ilaveten ağırlığı çelikten 6 kat hafif olup, yoğunluğu ise 6 kat daha düşüktür. Çelikten 6 kat daha sert ama 13 kat daha fazla esneme yeteneğine sahiptir [2]. Ayrıca elektronların grafen

içindeki hızı silikondaki hızından 100 kat daha fazladır ve diğer malzemelerin yüzeyine kolayca kaplanabilir.

Yukarıda bahsedilen üstün özelliklerinden dolayı Grafen günümüzde birçok uygulama alanında yaygın olarak kullanılmaya başlamış olup geleceğin malzemesi olarak da umut vaat etmektedir. Grafenin uygulama alanları; sensörler, transistörler, şeffaf iletken elektrodlar, kompozit materyali (özellikle uçak endüstrisi; düşük ağırlık, yüksek direnç), hidrojen depolama, yakıt hücreleri, entegre devre komponentleri, adsorbent, katalizör destek malzemesi, ısı transfer malzemesi, bataryalar (şarj ömrü çok uzun süper pil malzemesi, kapasitörler (elektrik depo eden ultra kapasitörler) olarak sıralanabilir. Bu durum, grafenin ticari olarak kullanımı için büyük miktarlarda üretilmesini gerektirmektedir [3-5]. Gelecekte ise Grafenin, ışık yayan organik ekranlar, gürültüsüz elektronik sensörler, sentetik kas ve yüzeylerde desen oluşturma gibi birçok alanda kullanılabilmesi düşünülmektedir. Ayrıca, başta otomobil ve uçak üretimi olmak üzere ticaret ve mühendislik alanlarında çığır açması beklenmektedir.

Grafen, fiziksel ve kimyasal yollarla sentezlenebilir. Bu yöntemleri; Epitaksiyel büyütme (UHV), Mekanik Exfolasyon-Kaydırma Yöntemi, Kimyasal Ayrıştırma Yöntemi, Silisyum-Karbon Yöntemi, Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi şeklinde sıralayabiliriz. Grafen bu yöntemlerin içinde en basit şekilde mekanik olarak grafitten yaprak (pul pul) halinde elde edilebilir. 2004 yılında şaşırtıcı bir şekilde bilim adamları iki boyutlu grafen kristallerini ayırmayı başarmışlardır. Andre Geim, Kostya Novoselov ve proje arkadaşları sıradan bir yapışkan selobantı grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak tekil grafen katmanını ayırmışlardır. Mekanik exfoliation adı verilen bu uygulama basit ve düşük maliyetli olmasına rağmen büyük boyutta üretim için uygun olmayıp aynı zamanda aynı yapının tekrar üretilmesi konusunda da tekrarlanabilirliği düşük bir yöntemdir [6]. Mekanik exfoliation yöntemi ile yüksek kalitede üretim sağlanabilir, ancak yöntem

oldukça uğraştırıcı olup elde edilen grafen verimi de çok düşüktür. Bundan dolayı büyük boyutlarda üretim elde edilemez. Bu nedenle endüstriyel boyutta bir üretim için kimyasal bir yöntemin kullanılması en uygundur [3-5]. Silikon karbid (SiC) kristali yüzeyinde epitaxial termal büyütme ile grafen sentezlenmesi ilgi çeken bir yöntemdir. 1975 yılında, Bommel ve arkadaşları, 6H-SiC(0001) ve (0001) yüzeyinde grafitin oluştuğunu ilk kez rapor etmişlerdir [7]. Grafenin düşük sıcaklıkta SiC substraktı üzerinde sentezlenmesi Juang ve ekibi tarafından çalışılmıştır. Bu sentez yolu, düşük sıcaklıkta ve büyük boyutta grafen temelli üretimler yapabileceği vaat etmektedir [8]. Yu ve ekibi, kimyasal buharlaştırma (CVD) yöntemi ile 1000 °C ve 1 atm koşullarında wafer-boyutlu grafen sentezlemişlerdir [9]. Bir başka çalışmada da grafitten yola çıkarak grafen sentezlenmesinde Wang ve arkadaşları, elektrolitik exfoliation yöntemini kullanmışlardır [10]. Analiz sonunda büyük boyutta ve az hasarlı bir yapı elde edilmiştir.

Grafen oksit (GO) ilk olarak 1859'da Brodie tarafından sentezlendi [11]. Sonra, 1898'de Staudenmaier [12] tarafından ve 1958 yılında da Hummers tarafından diğer yöntemler daha da geliştirilerek GO sentezlenmiştir [13].

2. YÖNTEM

Bu projede yapılmış olan işlemler maddeler halinde aşağıda özetlenmiştir.

- Belirli bir kütledeki toz halde bulunan grafit parçaları erlen içerisine konuldu. Grafit üzerine asit ya da asit karışımları eklenerek oda sıcaklığında sonifikasyon cihazında karıştırıldı.
- Elde edilen karışım üzerine belirli miktarlarda tartılan katı $KMnO_4$, belirli zaman aralıklarında eklendi. Bu işlem yine sonifikasyonda oda sıcaklığında yapıldı.
- Karışım $55^\circ C$ sıcaklıkta 30 dakika sonifikasyonda tutuldu.
- $KMnO_4$ 'ün ortamda kalıp kalmadığını kontrol etmek için test tüpleri hazırlandı. Bu tüplerden

birine sadece damıtık su, diğerine ise damıtık su ve H₂O₂ ilave edildi. Tepkimenin tamamlandığına test tüpleri aracılığıyla karar verildikten sonra, örneklerin önce 65 °C sıcaklıkta sonra da 70°C sıcaklıkta dengeye gelmesi beklendi.

- Örnekler sonifikasyon cihazından alınıp, oda sıcaklığına gelinceye kadar soğumaları beklendi.
- %30'luk H₂O₂ içeren buzlu su içine karışım boşaltılıp, bir müddet karıştırma işleminden sonra süzme işlemine geçildi.
- Süzülen katı üzerine damıtık su eklendi ve sonifikasyona maruz bırakıldı.
- En son elde edilen karışım tekrar süzüldü ve pH'sı yaklaşık 7'ye ulaşıncaya kadar damıtık su ile yıkama işlemi yapıldı.
- Yıkama sonrası yapılan süzme ile elde edilen katı madde 60°C sıcaklıkta etüvde kuruyuncaya kadar bekletildi ve gerekli analiz işlemleri için ağzı kapalı kutularda ve karanlıkta muhafaza edildi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

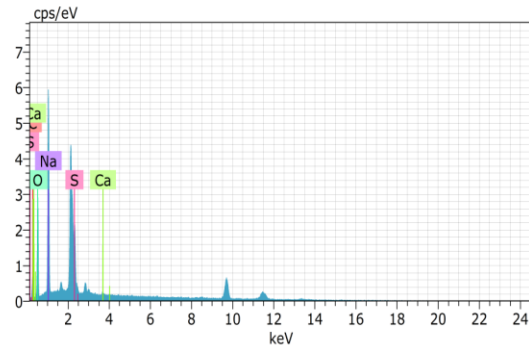
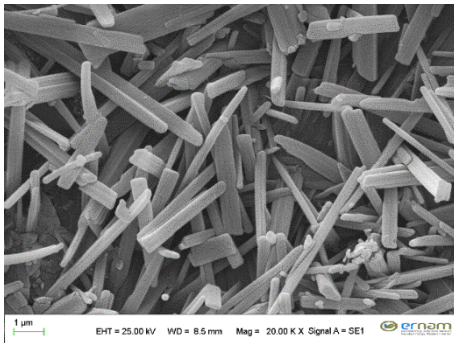
Hummers metodu dikkate alınarak yapılan bu çalışmada elde edilen 44 ürünün hem UV hem de

zeta potansiyeli değerlerine bakılmıştır. Bu ölçüm sonuçları değerlendirilerek en iyi 10 örneğin karakterizasyon analizi yapılmıştır. Karakterizasyon analizinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-ışını Difraksiyonu (XRD) ile ölçümler alınmıştır. Örneklere ait UV, zeta potansiyeli değerleri ve karakterizasyon analizi sonuçları aşağıda verilmiştir.

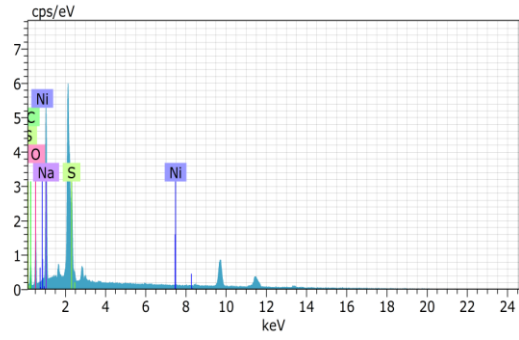
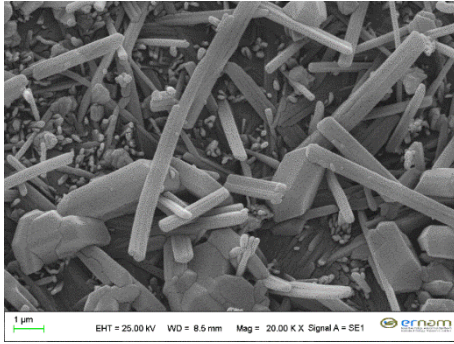
Tablo 1. Sentezlenen Örneklerin UV ve Zeta Potansiyeli Değerleri.

Örnek	UV değeri	Zeta Potansiyeli Değerleri
GO ₁	0.415	41.6
GO ₂	1.499	43.65
GO ₃	0.488	39.65
GO ₄	0.455	42.15
GO ₅	0.949	39.85
GO ₆	0.595	31.3
GO ₇	0.376	39.95
GO ₈	0.259	42.0
GO ₉	0.74	45.55
GO ₁₀	0.866	38.0

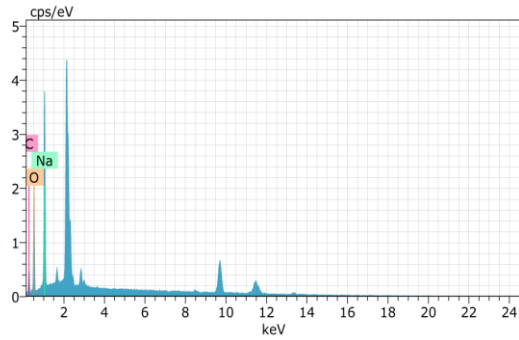
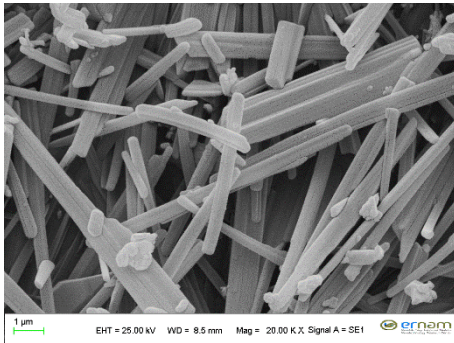
Sentezlenen örneklere ait SEM ve EDX sonuçları Şekil 1'de verilmiştir.



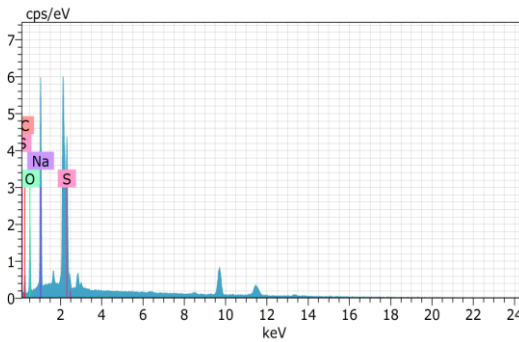
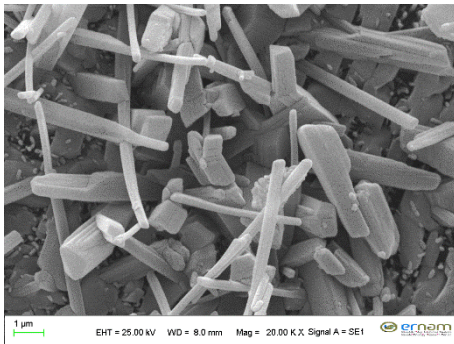
(a)



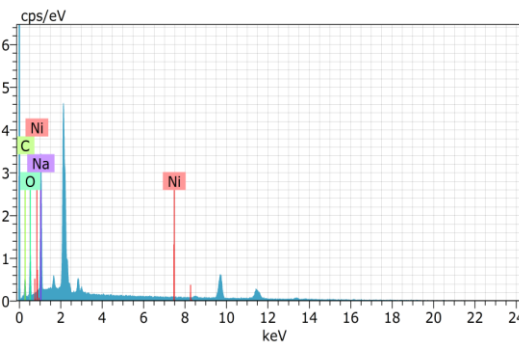
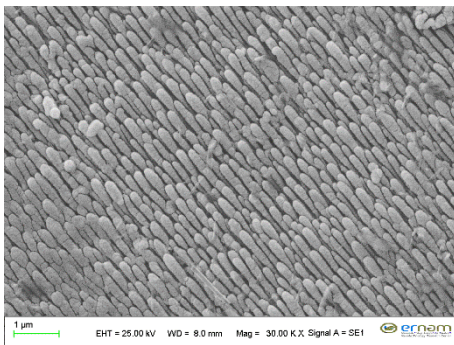
(b)



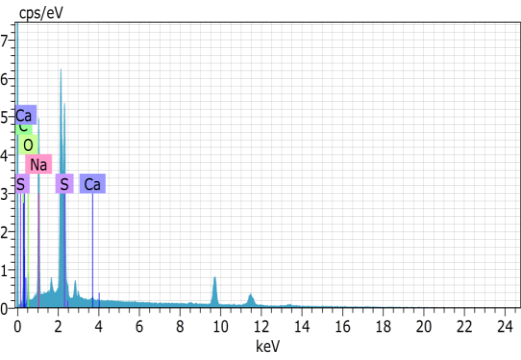
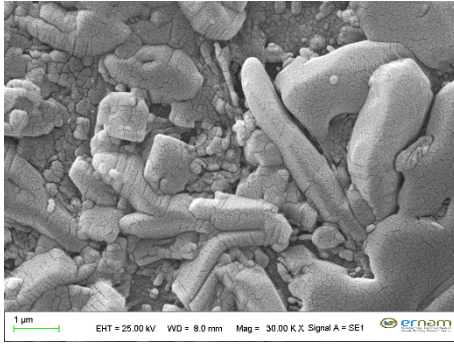
(c)



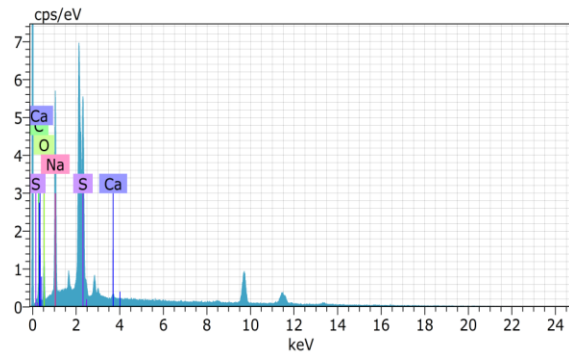
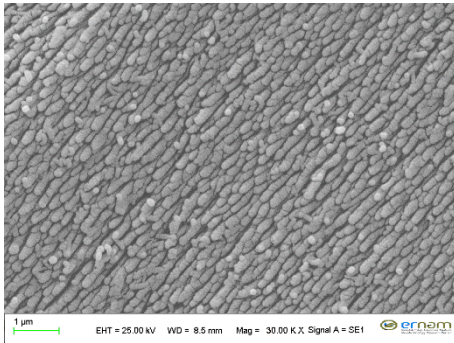
(d)



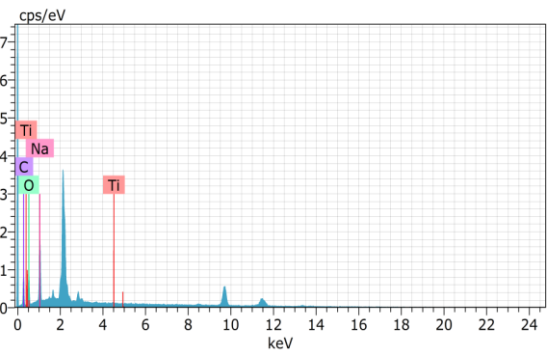
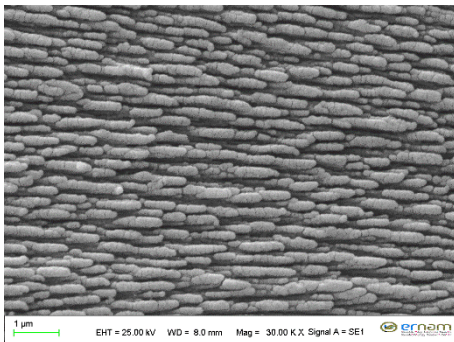
(e)



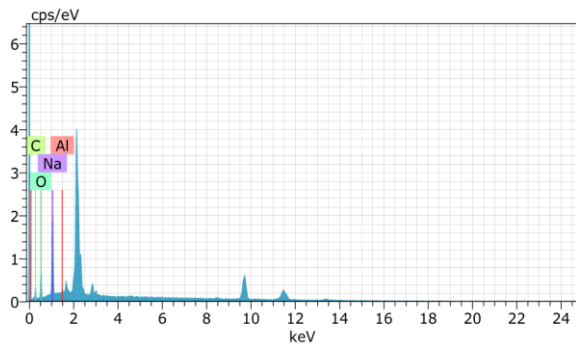
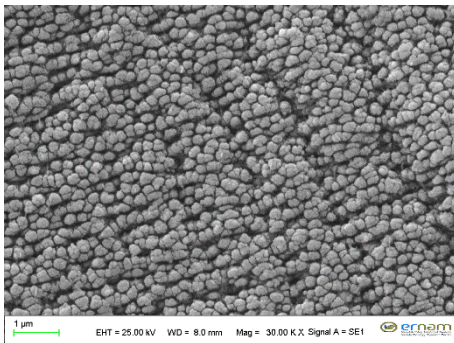
(f)



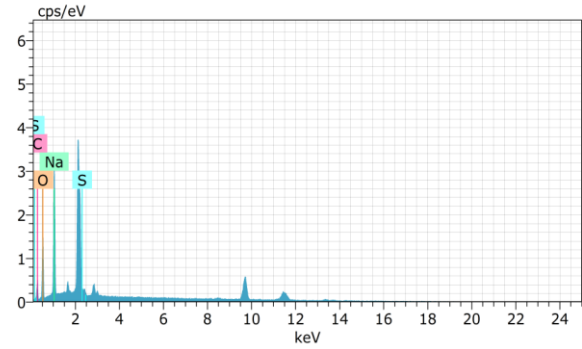
(g)



(h)



(i)

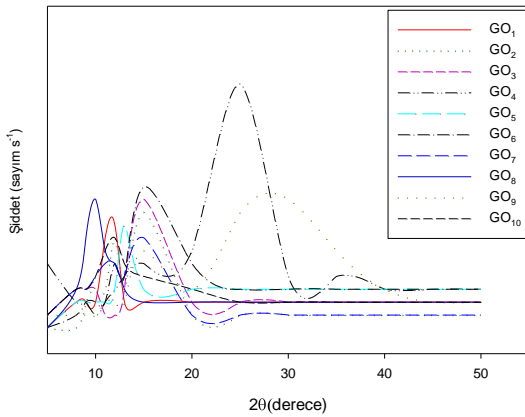


(i)

Şekil 1. Örneklere ait SEM ve EDX sonuçları [(a) GO₁ (b) GO₂ (c) GO₃ (d) GO₄ (e) GO₅ (f) GO₆ (g) GO₇ (h)GO₈ (i) GO₉ (i)GO₁₀].

SEM analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi Hummers metodu temel alınarak, çeşitli deneysel parametrelerin değiştirilmesi ile sentezlenen Grafen oksit yapılarının yüzey morfolojisi değişmiştir. EDX elementel analizi sonucu karbon ve oksijen elementlerinin yapıda mevcut olması ve bunların oranı, modifiye Hummers yöntemi ile başarılı bir şekilde GO elde edildiğini göstermektedir. Bunun yanı sıra EDX sonuçlarında gözlenen diğer elementlere ait pikler, örneklerin EDX spektrumlarının çekimi için hazırlanması sırasında bu elementlerin kullanılması nedenidir.

Şekil 2’de örneklere ait XRD görüntüleri bulunmaktadır. XRD analizi, malzemenin tabakalar arası değişikliği ve kristal özellikleri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 2. GO örneklerinin XRD spektrumları.

XRD spektrumlarından alınan sonuca göre; deneysel parametrelerin değiştirilmesi ile elde edilen GO türlerinin birçoğunun XRD spektrumundaki maksimum piklerin $2\theta=10.0^{\circ}$ ve $2\theta=10.0^{\circ}$ ye yakın değerlerde görülmesi literatür sonuçları ile de uyumaktadır [14,15]. Sentezlenen bazı GO türleri için maksimum piklerin $2\theta=20.0^{\circ}$ - 30.0° arasında görülmesi, beklenen yapının GO’den farklı bir türe dönüşmüş veya GO’in indirgenmiş olabileceğini göstermektedir.

4. SONUÇLAR

Deneysel parametrelerin değiştirilmesi ile elde edilen GO yapılarının karakterizasyon analizi sonuçlarına dayanarak, GO’in en iyi hangi koşullarda üretilebileceği tespit edilmiştir. SEM analizi sonuçlarından da görüldüğü gibi katmanlı yapılar oluşmuştur. EDX elementel analizi verileri, yapıda C ve O görülmesi ve bunların oranları, GO yapısında fonksiyonel grupların bulunduğunu göstermektedir. XRD ile alınan nicel veriler de GO’in oluştuğunu destekler niteliktedir. Tüm bu sonuçlardan yola çıkarak bulunan, en iyi üretim koşullarını belirleyen deneysel parametreler; H₂SO₄ -H₃PO₄ (9:1), 1200 mg KMnO₄, 3 mL H₂O₂, 3 saat boyunca sonifikasyonda bekletme ve 30 °C sıcaklıktır.

Bu çalışmada Hummers Metodu ile kısa sürede ve etkin bir biçimde GO sentezlenebileceği görülmüştür. Metodun etkin bir şekilde uygulanmasında deneysel parametreler önemli yer

tutmaktadır. Optimize edilen koşullarda sentezlenen GO, bir başka çalışmada kullanılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma F-435 nolu proje kapsamında CÜBAP birimi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden ötürü CÜBAP'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1]. Jannathul Firdhouse M., Lalitha P. Eco-friendly synthesis of graphene using the aqueous extract of *Amaranthus dubius*. *Carbon - Sci. Tech.*,2013; 5: 253-259.
- [2]. Kozal B. Karbon Tabanlı Petek Örgülerin Elektronik Özellikleri, doktora tezi, 2012.
- [3]. Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem. Rev.* 2010; 110: 132-145.
- [4]. Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y.S. Synthesis of graphene and its applications: a review. *Crit. Rev. Solid. State. Mater. Sci.* 2010; 35: 52-71.
- [5]. Zhu Y., Murali S., Cai W. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* 2010; 22: 3906-3924.
- [6]. Choi W., Lee, J. Graphene synthesis and applications. CRC Press/Taylor&Francis Group, Boca Raton. 2012.
- [7]. Van bommel A.J. Crombeen J.E., Van Tooren A., LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface, *Surface Science* 1975; 48: 463-472.
- [8]. Juang Z.Y, Wu C.Y., Lo C.W., Chen W.Y., Huang C.F., Hwang J.C., Chen F.R., Leou K.C., Tsai C.H., Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature. *Carbon* 2009; 47: 2026-2031.
- [9]. Wu W., Liu Z., Jauregui L.A., Yu Q., Pillai R., Cao H., Bao J., Chen Y.P., Pei S.S. Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010; 150: 296-300.
- [10]. Wang G., Wang B., Park J., Wang Y., Sun B., Yao J. Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation. *Carbon* 2009; 47: 3242-3246.
- [11]. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* 1859;14: 249-259.
- [12]. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1898; 31: 1481-1487.
- [13]. Hummers W.S. Offeman, R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958; 80:1339-1339.
- [14]. Karteri İ., Karataş Ş., Al-Ghamdi A., Yakuphanoglu F. The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators. *Synthetic Metals* 2015;199: 241-245.
- [15]. Hanifah M.F.R., Jaafar J., Aziz M., Ismail A.F., Rahman M.A., Othman M.H.D. Synthesis of Graphene Oxide Nanosheets via Modified Hummers Method and Its Physicochemical Properties. *Jurnal Teknologi* 2015; 74: 189-192.