

γ -Fe₂O₃ Nanoparçacık Katkılı Üç Boyutlu Grafen Köpüklerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Sibel KASAP*¹, İsmet İ. KAYA^{1,2}

¹Sabancı Üniversitesi, Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, 34956, İstanbul
(ORCID: 0000-0002-3856-6937)

²Sabancı Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, 34956, İstanbul
(ORCID: 0000-0002-7052-5764)

(Alınış / Received: 25.01.2018, Kabul / Accepted: 20.04.2018,
Online Yayınlanma / Published Online: 15.09.2018)

Anahtar Kelimeler
Üç boyutlu grafen köpük,
 γ -Fe₂O₃,
CVD,
Hidrotermal yöntem

Özet: Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen üç boyutlu grafen köpükler, eşsiz özelliklerinden dolayı, son yıllarda pek çok alanda giderek dikkat çekmeye başlamışlardır. Özellikle; metal oksit, polimer gibi malzemelerle kaplanmaya uygun olan düzenli ağ yapılarıyla elektrokimyasal uygulamalar için de aday malzemeler haline gelmişlerdir. Bu çalışmada, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen üç boyutlu grafen köpüklere ilk kez hidrotermal yöntem kullanılarak γ -Fe₂O₃ nanoparçacıkları katkılanmıştır. Katkılama işlemi sonucunda köpüklere ait doyum manyetizasyon değeri (Ms) 49,8 emu/g olarak ölçülmüş, grafen köpüğün ağ yapısının katkılama işlemi sonucunda da korunduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar γ -Fe₂O₃ katkılı grafen köpüklerin elektrokimyasal uygulamalar için kullanılabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Fabrication and Characterization of γ -Fe₂O₃ Doped Three Dimensional Graphene Foam

Keywords
Three-dimensional graphene foam,
 γ -Fe₂O₃,
CVD,
Hydrothermal method

Abstract: Recently, three-dimensional graphene foams produced by CVD method have drawn significant attention due to their unique properties in many applications. In particular, their regularly interconnected structures provide a suitable platform for accommodating metal oxides, polymers etc. Therefore, these materials emerge as promising candidates for electrochemical applications. In this study, hydrothermal method of doping iron oxide nanoparticles on three-dimensional graphene foam was demonstrated for the first time. After doping the saturation magnetization value (Ms) of graphene foam was measured as 49,8 emu/g while the interconnected network structure of graphene foam was preserved. These results show that it is possible to use these materials for electrochemical applications.

*Sorumlu yazar: skasap@sabanciuniv.edu

1. Giriş

İlk olarak Geim ve Novaslov tarafından 2004 yılında grafit malzemesinin bant yardımıyla soyulup şeritlerine ayrılması sonucunda elde edilen grafen, karbon atomlarının bal peteği şeklinde iki boyutlu düzlemde bir araya gelmesi sonucunda meydana gelmiş tek atom kalınlığındaki bir karbon malzemesidir [1]. Grafenin sahip olduğu özellikler mevcut malzemelerin sahip olduğu özellikler ile kıyaslandığında pek çok malzemeye göre üstünlük gösterdiği görülmüştür[1-2]. Bu nedenle elektronik, enerji, biyoteknoloji gibi farklı alanlarda bu malzemenin kullanımına yönelik çok çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiş olup, alternatif alanlardaki çalışmalar hızla devam etmektedir[3-6]. Ancak, yalnızca tek atom kalınlığındaki bu iki düzlemsel yapının mekanik olarak üç boyutlu uygulamalara adapte edilmesi oldukça güçtür[7-10].

Grafen malzemesinin üç boyutlu uygulama alanlarında karşılaştığı entegrasyon problemlerine çözüm olarak üç boyutlu yapıda aerogel, sünger ve köpük formunda üretilebilen grafen yapıları, yeni nesil karbon temelli gözenekli malzemeler sınıfında yer almaktadır. Bu malzemeler, iki boyutlu grafenin sahip olduğu özellikleri barındırmasının yanında mekanik dayanım bakımından da iki boyutlu grafene göre üstünlük sağlamaktadırlar [10-17]. Bu malzemeler içerisinde grafen köpükler, diğer üç boyutlu grafen yapılarına göre oldukça geniş yüzey alanına, iyi mekanik direnç ve yüksek iletkenlik özelliklerine sahip olmalarından ötürü süperkapasitör, katalist sensör, yakıt pili gibi alanlarda kullanım alanı bulmaya başlayan malzemelerdir[7,13,14,17-21].

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, grafen köpüklerin üretiminde sıklıkla kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Bu yöntem ile; geniş ölçekli, üzerine polimer, metal oksit gibi farklı malzemelerin kaplanılmasına olanak sağlayan ve birbiri arasında bağlantılı olacak şekilde köprüleri bulunan, içerisinde farklı gözenek çeşitliliği barındıran grafen köpükler (GK) elde etmek mümkündür[7-15].

Son yıllarda sentetik ortamlarda nano boyutlara indirgenerek hazırlanabilen demir oksit yapılarından manyetik özellikteki magemit (γ -Fe₂O₃) yapıları toksit özellik göstermeyişi, termik ve kimyasal kararlılığının yüksek olması, farklı katalitik ve manyetik özelliklere sahip olmasından dolayı korozyona karşı koruyucu boyalar, kanser tedavisi, biyo-ayırma, gaz sensörleri, süper kapasitör manyetik kayıt, gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır [22-24]. Demiroksit nanoparçacıklarının üretilmesine yönelik sol-jel yöntemi, kimyasal çöktürme, yüksek sıcaklık termal bozundurma, sonokimyasal yöntem, mikrodalga destekli üretim, mikroemülsiyon, hidrotermal/solvotermal metod, biyosentez gibi farklı yöntemler geliştirilmiştir [25-26].

Sonokimyasal yöntem, akustik kaviteyondan kaynaklanan ultrasonik enerjinin kimyasal etkisinin kullanıldığı bir yöntemdir. Kaviteyasyon sonucunda sıvı içerisinde meydana gelen mikrobaloncuklar birbirleriyle sürekli olarak çarpışarak kuvvetli bir lokal enerji ortaya çıkarır. Ortaya çıkan bu enerjinin ortamda bulunan moleküllere aktarılması sonucunda moleküllerin yapısında sıkışma ve gevşemelere neden olur ve kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesini sağlar. Diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında sonokimyasal yöntemlerle nanoparçacıkların üretimi

daha kısa sürelerde tamamlanır. Ayrıca, çevre koşulları altında indirgeyici ajanlar olmadan reaksiyonların gerçekleşmesi mümkündür. Yine, işlem sırasında ultrasonik etki su yolu ile sağlandığından toksitesi yoktur. Bu sebeplerden dolayı, sonokimyasal yöntemler “yeşil sentez” teknolojisi için umut vaadedici olarak görülmektedir[27].

Bu çalışmada, ilk kez CVD yöntemi ile üretilen üç boyutlu grafen köpükler üzerine hidrotermal yöntem kullanılarak magemit (γ -Fe₂O₃) nanoparçacıkları ile katkılanmıştır. Katkılama öncesinde magemit (γ -Fe₂O₃) nanoparçacıkları sonokimyasal yöntem kullanılarak üretilmiş ve karakterize edilerek nanoparçacıklara ait üretim basamakları değerlendirilmiştir. Katkılanma öncesi ve katkılanma sonrası grafen köpüklere ait yapısal analizler ile katkılanan γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarına ait yapısal analizler XRD, Raman ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiş ve sonokimyasal yöntem ile katkılama işlemlerinde kullanılan hidrotermal yöntem değerlendirilmiştir. Son aşamada ise katkılı grafen köpüklerin ve katkılanan nanoparçacıkların manyetik özellikleri titreşimli manyetik ölçer (Vibrating sample magnetometer, VSM) analizleri ile incelenmiş ve bulgular karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Grafen büyütme çalışmalarında Alantum Advanced Technology Materials, Dalian Co. Ltd firmasından temin edilen 1.6 mm kalınlığındaki nikel köpükler (\geq %95 porozite, %99.99 saflık) alttaş olarak kullanılmıştır. Aşındırma ve katkılama işlemleri sırasında katı haldeki FeSO₄.7H₂O (Sigma Aldrich), FeCl₃ (Sigma Aldrich) ve %25 (v/v)

NH₄OH (Merck) çözeltileri kullanılmıştır. Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır.

2.2. γ -Fe₂O₃ Nanoparçacıklarının Sonokimyasal Yöntem ile Sentezlenmesi

6.06 g demir sülfat hepta hidrat (FeSO₄.7H₂O) ve 11.75 g hidrat içermeyen demir klorür (FeCl₃) katıları, 100 mL deiyonize su içerisinde berrak bir çözelti olana dek ultrasonik ortamda karıştırılır. Çözelti karışımı daha sonra oda sıcaklığında 75 watt (30-40 KHz) güçle çalışan ultrasonik banyo içerisine yerleştirilerek karıştırılmaya devam edilir Berrak bir çözelti elde edildikten sonra 25 mL %25 amonyum hidroksit çözeltisi (NH₄OH), damla damla çözeltiliye ilave edilir ve elde edilen çöküntülü çözelti 1 saat boyunca ultrasonik ortamda karıştırılmaya devam edilir. Isıtma işleminin sonucunda, elde edilen kahve renkli renkli çöküntü süzülür ve pH=7 olana dek deiyonize su ile yıkanır. Son olarak ise, elde edilen çöküntü 70°C sıcaklıkta 12 saat süre ile kurutulularak analizler için hazır hale getirilir.

2.3. Grafen Köpüklerin CVD Yöntemi ile Üretilmesi

Üç boyutlu grafen köpükler (GK), CVD yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretim aşamaları 12 cm çapında ve 14 cm uzunluğunda kuvarz tüp, yüksek sıcaklık fırını, vakum pompası ve gaz akış sistemlerinden meydana gelen yatay CVD düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Grafen büyütme işleminin gerçekleştirildiği nikel köpük alttaşlar, 4 cm x 4 cm boyutlarında kesildikten sonra asetona ve etil alkol ile temizlenmiş ve hava tabancasıyla kurutulduktan sonra kuvarz tabla ile birlikte kuvarz tüpün orta kısmına yerleştirilmiştir. Vakum haznesi kuru

pompa yardımı ile 2×10^{-2} Torr basınç değerine kadar pomplandıktan sonra fırın 100 sccm H₂ ve 250 sccm Ar gazları ile birlikte büyütme işleminin gerçekleştirileceği 1000 °C sıcaklık değerine kadar ısıtılmıştır. Bundan sonra fırın, kuvarz tüp içindeki sıcaklığın dengeye ulaşması ve nikel taneciklerinin grafen büyütme için uygun yapıya gelmesi için 10 dk daha bu sıcaklık değerinde bekletilmiş, sonra da karbon kaynağı olarak ortama 50 sccm CH₄ gazı gönderilerek 5 dk süreyle büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Büyütme süresinin sonunda fırın kapatılmış ve kapağı açılarak kendiliğinden oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletilmiştir.

1 cm x 1 cm boyutlarında kesilen grafen köpükler ıslak aşındırma yöntemi ile bağlı bulunduğu nikel iskeletten ayrılmıştır. 1 M FeCl₃ çözeltisi içerisine alınan örnekler 24 saat süre ile bu çözeltide bekletilmiş ve nikel alttaşın tamamen aşınarak grafen köpüğün serbest hale geçmesi sağlanılmıştır. Alttaştan ayrılan üç boyutlu köpükler 60 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile kurutulmuş ve analiz işlemleri ile katkılama işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

2.4. Grafen Köpüklerin Hidrotermal Yöntem Kullanılarak γ -Fe₂O₃ Nanoparçacıkları ile Katkılanması

CVD yöntemi ile üretilen grafen köpükler γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklar ile hidrotermal yöntem kullanılarak katkılanmıştır. Stokiyometrik oranda karıştırılan katı haldeki FeSO₄.7H₂O ve FeCl₃, 100 mL deiyonize su içerisinde berrak bir çözelti olana dek ultrasonik ortamda karıştırılmıştır. Daha sonra %25 amonyum hidroksit (NH₄OH) pH=9 olana dek damla damla çözeltiye ilave edilmiş ve elde edilen çöküntülü çözelti 30 dk boyunca ultrasonik banyoda homojen bir karışım elde edilinceye

kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra karışım 50 ml hacimli dışı paslanmaz çelikten basınçlı teflon kaba aktarılmış ve içerisine 1 cm x 1 cm boyutlarında GK yerleştirilmiştir. Kap, ağzı kapatıldıktan sonra 12 saat süreyle 180 °C sıcaklıkta ısıtılmıştır. Isıtma işleminin sonucunda kap oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğutma işlemi bittikten sonra GK kaptaki siyah çökelek içerisinden alınmış ve pH=7 olana dek deiyonize su ile yıkanmıştır. Son olarak siyah çökelek ve katkı grafen köpük 80 °C sıcaklıkta 12 saat süre ile kurutulmuş ve analizler için hazır hale getirilmiştir.

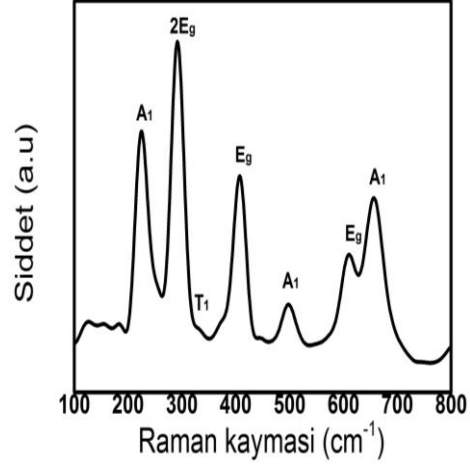
2.5. Karakterizasyon İşlemleri

Grafen köpükler ve γ -Fe₂O₃ katkı grafen köpükler ile katkılanan γ -Fe₂O₃ ait yapısal karakterizasyon analizleri Raman (Renishaw inVia Reflex), XRD (XRD, Bruker AXS Advance) ve SEM (SEM, Zeiss Gemini 1530) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Raman tayfı 200-3000 cm⁻¹ dalga boyları aralığında 532 nm uyarımlı laser ışını kullanılarak ölçülmüştür. XRD verileri oda koşullarında $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında, Cu K α X-radyasyonunda ($\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$) elde edilmiştir. 2 kV hızlanma gerilimiyle alınan SEM görüntüleri ile de grafen köpüklerin üç boyutlu yapısı ortaya konulmuş ve katkılama işlemleri değerlendirilmiştir. Ayrıca, katkılanan nanoparçacıklara ait parçacık boyutu analizleri yapılmıştır. Katkılı köpüklere ait manyetik özellikler ile katkılanan nanoparçacıklara ait manyetik özellikler titreşimli manyetik ölçer (Cryogenic Ltd) cihazı ile ölçülmüştür. -1 Tesla ile 1 Tesla arasında oda sıcaklığında toplanan veriler doğrultusunda örnekler ait manyetik histeresis eğrisi oluşturulmuş ve doyum manyetizasyon değerleri (M_s) emu/g cinsinden hesaplanmıştır.

3. Bulgular

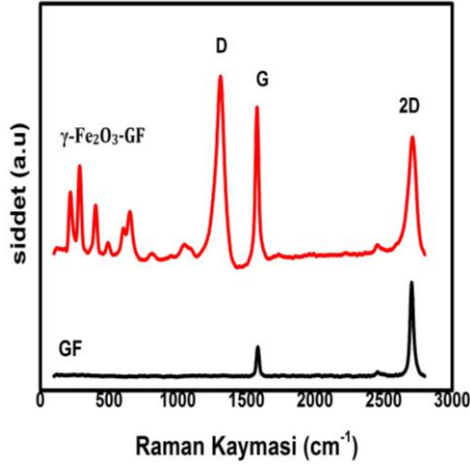
Raman tayfı özellikle grafen malzemesinin tanımlanmasında kullanılan en yaygın yöntemlerin başında gelmektedir. Bu yöntem sayesinde grafen malzemesi tanımlanırken üretilen grafende var olabilecek olan bozukluklar ve kusurlar da ortaya çıkarılabilir. Raman tayfında 2700 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan ve 2D olarak adlandırılan tepe grafene ait karakteristik tepedir. Diğer taraftan sırasıyla 1350 cm⁻¹ ve 1580 cm⁻¹'de ortaya çıkan ve D ile G olarak adlandırılan tepeler ise; grafit, grafen, karbon nanotüp gibi karbon allotropların karakteristik tepeleridir. Bir grafen yapısında D tepesinin şiddetinin düşük olması üretilen grafen yapısının yüksek nitelikte olduğunu yani grafen yapılarının düzgün geometride bir araya geldiğini gösterir [28-30]. Yine Raman spektrumlarında grafene ait karakteristik tepe olan 2D ve G tepe şiddetlerinin oranlanması ile grafen malzemesinin içerdiği katman sayısı hakkında fikir sahibi olmak mümkündür. Bu yöntemde, 2D/G pik şiddet oranı 1'den büyük ise, grafen yapısı tek katmanlı, 1'den küçük ise grafen yapısı çok katmanlı olarak değerlendirilir. Oranın 1'e eşit olması durumunda ise grafen yapısı iki katmanlı olarak belirlenir [28-30].

Şekil 1.'de, sonokimyasal yöntemler kullanılarak üretilen γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarına ait Raman tayfı görülmektedir. Raman analizleri neticesinde elde edilen spektrumlarda bu parçacıklara ait T₁ (~350 cm⁻¹), E_g (~510 cm⁻¹) ve A₁ (~720 cm⁻¹) olmak üzere üç adet karakteristik tepenin olduğu görülmüştür [31].



Şekil 1. γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarına ait Raman spektrumu.

Şekil 2.'de katılama öncesi ve sonrası grafen köpüklere ait Raman tayfları görülmektedir. Katılama öncesi grafen köpüğe ait Raman tayfı incelendiğinde, kusur tepesi olan D tepesinin Raman tayfında yer almadığı görülmektedir. Bu sonuçtan üretilen köpüklerin yüksek kalitede olduğunu söylemek mümkündür. Yine spektrumlarda 2D tepe şiddetinin G tepe şiddetinden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç da üretilen grafen köpüklerin çok katmanlı olduğunu göstermektedir. Katılama sonrası Raman tayfına bakıldığında ise 1000 cm⁻¹ dalga boyundan sonra ortaya çıkan tepelerin γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarına ait tepeler olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlardan da katılama işleminin başarılı olduğunu söylemek mümkündür. Yine katılı örneklerin Raman tayflarında kusur tepesi D'nin şiddetinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan nanoparçacıkların grafen köpüğü oluşturan ağına içerisinde yerleşerek grafenin yapısındaki kusurları arttırdığını söylemek mümkündür.



Şekil 2. γ -Fe₂O₃ katkıli ve katkısız grafen köpüklere ait Raman spektrumları.

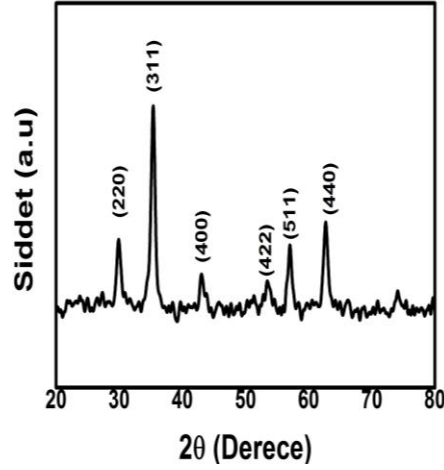
Şekil 3'de sonokimyasal yöntem ile üretilen γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarına ait XRD tayfları görülmektedir. Tayflarda, bütün faz tanımlamaları cihazın kütüphanesinde yüklü bulunan International Centre for Diffraction Data (ICDD) ve Inorganic Crsytal Structure Database (ICSD) veri bankasındaki PDF kartları kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca, nanoparçacıkların ortalama kristal boyutları XRD analiz sonuçlarından elde edilen Full Width at Half Maximum (FWHM) değerleri Debye-Scherrer denkleminde uygulanarak hesaplanmıştır. Debye-Scherrer eşitliği şu şekilde verilmektedir[32]:

$$D_p = \frac{0.94\alpha}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (1)$$

Eşitlikte D_p nanometre cinsinden partiküllerin kristal boyutunu; α , Cu-K α ışınması ile elde edilen X ışının dalga boyunu (= 0,15418 nm); 0,94, bilinen bir sabiti; $\beta_{1/2}$ en yüksek şiddetli tepenin

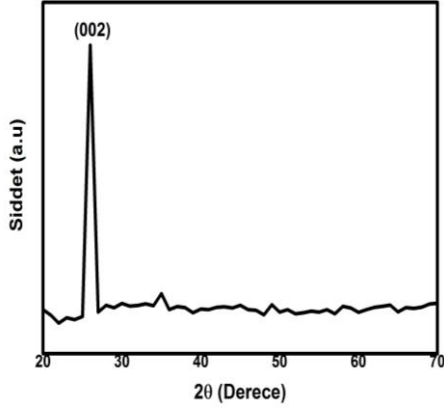
ortasından tabanına çizilen doğrunun yarısındaki tepe genişliğinin (FWHM) radyana cinsinden değeridir. Burada θ , kırınım açısı olan Bragg açısıdır. Katkılanan nanoparçacıkların ortalama

kristal boyutları bu eşitlik ile yaklaşık olarak 3 nm olarak hesaplanmıştır.

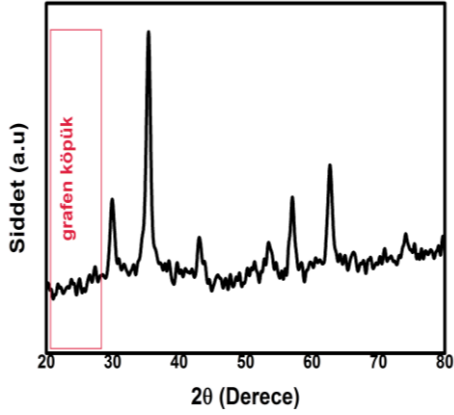


Şekil 3. γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarına ait XRD tayfı.

Şekil 4(a)'da ve Şekil 4(b)'de katkılama öncesi ve sonrası XRD analizi yapılmış grafen köpüklere ait XRD tayfları görülmektedir. Şekil 4(a)'da $2\theta = 26^\circ$ civarında görülen keskin tepe grafen köpüğe aittir. XRD tayfında ortaya çıkan bu keskin tepe grafen köpüğün oldukça düzenli bir şekilde karbon atomlarının bir araya gelmesinden meydana geldiğini göstermektedir[33]. Şekil 4(b)'de maghemit katkılanmış grafen köpüğe ait XRD analizi görülmektedir. Katkılama sonrası grafen köpüğe ait olan karakteristik tepe şiddeti, maghemit nanoparçacıklarının tepe şiddetleri tarafından gölgelenmiş olup, tayflarda bu tepeler görülmemektedir.



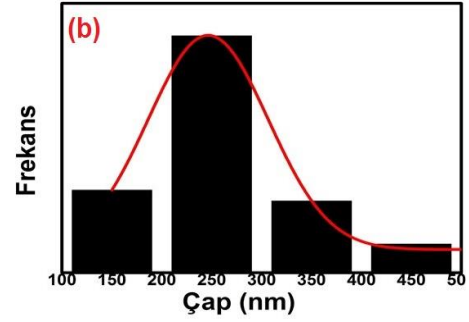
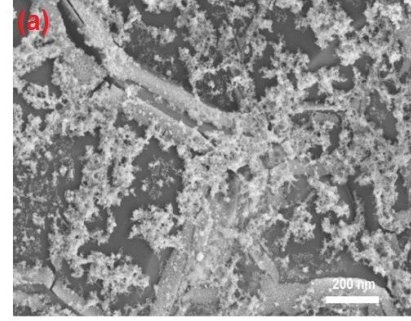
Şekil 4(a). Grafen köpüğe ait XRD tayfı.



Şekil 4(b). γ -Fe₂O₃ katkıli grafen köpüğe ait XRD tayfı.

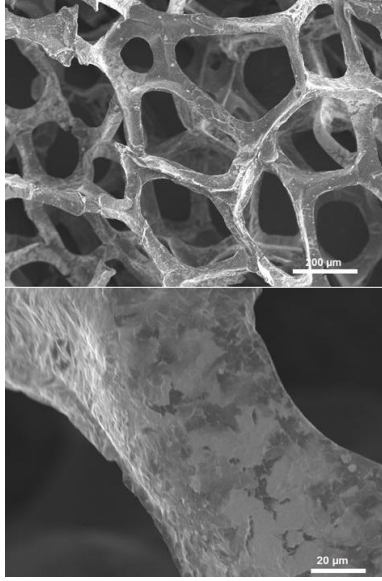
Şekil 5'de sonokimyasal yöntem ile üretilen γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarına ait SEM görüntüleri ile parçacık boyutu dağılımını gösteren grafik yer almaktadır.

Şekil 5(a)'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde nanoparçacıkların yığın şeklinde olduğu görülmektedir. Şekil 5(b)'de verilen parçacık boyutu dağılım grafiği analiz edildiğinde, yığın şeklinde bir araya gelmiş γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarına ait ortalama parçacık boyutu 246 ± 60 nm olarak hesaplanmıştır.

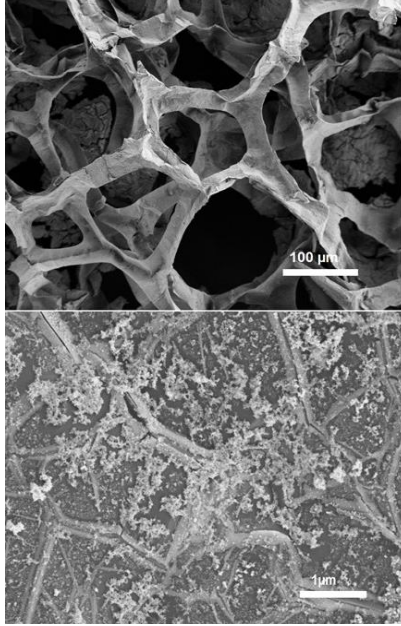


Şekil 5. (a) Grafen köpük üzerinde yer alan γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarına ait SEM görüntüsü, (b) γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarına ait parçacık boyutu dağılımı.

Şekil 6(a)'da ve Şekil 6(b)'de katkılama öncesi ve sonrası grafen köpüklerin 2 kV hızlandırma gerilimi altında farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri görülmektedir. Hem katkıli hem de katkısiz grafen köpüklere ait SEM görüntüleri incelendiğinde grafen köpüklerin birbirleri ile bağlantılı ağ yapılarından meydana geldiği görülmektedir. Şekil 6(b) incelendiğinde nanoparçacıkların grafen köpüğü oluşturan ağlar üzerinde yığınlar halinde toplandığı görülmektedir. Yine bu görüntülerde katkılama sonrasında da grafen köpükleri meydana getiren düzenli ağ yapısının genel olarak korunduğu görülmektedir.

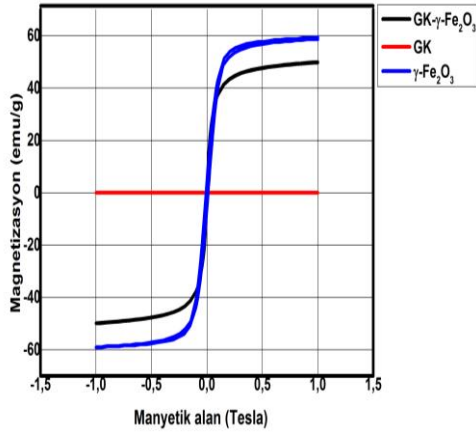


Şekil 6(a). Grafen köpüklere ait SEM görüntüleri.



Şekil 6(b). γ -Fe₂O₃ katkıli grafen köpüklere ait SEM görüntüleri.

Şekil 7'de, sonokimyasal yöntem ile üretilen γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklara, nanoparçacık katkısız grafen köpüklere ve γ -Fe₂O₃ katkıli grafen köpüklere ait VSM analizleri görülmektedir. Analizler oda sıcaklığında -1 T ile 1 T arasındaki manyetik alan değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Doyum manyetizasyon (M_s) değerleri sırası ile katkısız grafen köpük için 0,005 emu/g γ -Fe₂O₃ için 59,3 emu/g, katkıli grafen köpük için ise 49,8 emu/g olarak ölçülmüştür. Katkısız grafen köpükler için oldukça düşük olmasına rağmen ölçülen bu doyum magnetizasyon değeri ölçülmüştür (0,005 emu/g). Ölçülen bu değer, grafen köpüğün CVD yöntemi sırasında üzerinde büyütüldüğü ve daha sonra da aşındırılması sureti ile grafen köpüğün elde edildiği nikel köpükten aşınmadan kalan eser miktarlardan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan, γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklara ait doyum magnetizasyon değeri, grafen köpükler ile bir araya geldiğinde giderek düşüş göstermiştir. Bu düşüş, γ -Fe₂O₃ nanoparçacıkların, manyetik özellik göstermeyen grafen köpüklerin ağ yapısının üzerinde biriktiği gibi, ağ yapılarının içerisine de gömülmesi sonucuyla ilintilendirilebilir.



Şekil 7. Grafen köpük (GK), γ -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ katkılı grafen köpük için manyetizasyon eğrileri.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) kullanılarak nikel alttaşlar üzerinde üç boyutlu grafen köpükler üretilmiş, daha sonra da üretilen bu köpükler hidrotermal yöntem ile γ -Fe₂O₃ nanoparçacıkları ile katkılanmıştır.

Katkılama öncesinde γ -Fe₂O₃ nanoparçacıkları, grafen köpüklerden bağımsız olarak sonokimyasal yöntem ile üretilmiştir. Bu yöntem sayesinde nanoparçacıkların diğer üretim metodları ile karşılaştırıldığında 1 saat gibi kısa bir sürede üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Sonokimyasal yöntem kullanılarak üretilen γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarına ait Raman ve XRD analizleri, γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklarının varlığını kanıtlamıştır. Katkılı grafen köpüklere ait Raman ve XRD analizleri sonucunda elde edilen tayflardaki, grafen ve γ -Fe₂O₃ ait karakteristik tepelerin varlığı ise katkılama işleminin başarılı olduğunu göstermiştir. SEM analizleri sonucunda nanoparçacıkların grafen köpüğü oluşturan ve birbirleri ile bağlantılı olan ağlar üzerinde yığınlar

şeklinde biriktiği ve ağ yapısının katkılama işlemi sonrasında da korunduğu görülmüştür. VSM analizleri neticesinde, nanoparçacık katkısız grafen köpüklere ait doyum manyetizasyon değeri ihmal edilebilecek kadar düşük (0,005 emu/g) olarak hesaplanırken; γ -Fe₂O₃ katkılı grafen köpüklere ait doyum manyetizasyon değerinin (49,8 emu/g), nanoparçacıklarına ait doyum manyetizasyon değerinden (59,3 emu/g) düşük olduğu görülmüştür. Bu düşüş, γ -Fe₂O₃ nanoparçacıkların, manyetik özellik göstermeyen grafen köpüklerin ağ yapısının üzerinde biriktiği gibi, ağ yapılarının içerisine de gömülmesinin bir sonucu olarak açıklanabilir.

Elde edilen sonuçlar üretilen bu manyetik özellikteki gözenekli, düzenli yapıdaki grafen köpüklerin süperkapasitör, Li-iyon pilleri gibi uygulamalarda kullanılmak üzere aday bir malzeme olabileceğini göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK 3501 Kariyer Geliştirme Projesi kapsamında desteklenen 115Y344 numaralı proje altında yürütülen çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, TÜBİTAK'a desteklerinden ötürü teşekkür ederler.

Kaynakça

- [1] Novaslov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V., Geim, A.K. 2005. Two dimensional atomic crystals, PNAS, Cilt. 102, s. 10451-10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
- [2] Allen, M.J., Tung, V.C., Kaner, R.B. 2010. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, Chem. Rev.,

- Cilt. 110, s. 132-135. DOI: 10.1021/cr900070d.
- [3] Gomez, De Arco L., Zhang, Y., Schlenker, C.W., Ryu K., Thompson, M.E, Zhou, C. 2010. Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics, ACS Nano, Cilt. 4, s. 2865–2873. DOI: 10.1021/nn901587x
- [4] Kim, B.J., Jang, H., Lee, S.K., Hong, B.H., Ahn, J.H., Cho, J.H. 2010. High-performance flexible graphene field effect transistors with ion gel gate dielectrics, Nano letters Cilt. 10 (9), s.3464-3466. DOI: 10.1021/nl101559n
- [5] Mattevi, C., Kim, H., Chhowalla, M. 2011. A Review of chemical vapor deposition of graphene on copper, Journal of Materials Chemistry, Cilt. 21, s. 3324-3334. DOI: 10.1039/C0JM02126A
- [6] Miao, X., Tongay, S., Petterson, M.K., Berke, K., Rinzler, A.G., Appleton, B.R., Hebard A.F. 2012, High efficiency graphene solar cells by chemical doping, Nano Lett., Cilt.12, s.6–11. DOI: 10.1021/nl204414u
- [7] Chen, Z., Ren,W., Gao, L., Li, B., Pei, S., Cheng, H.M. 2011. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition, Nature Materials, Cilt. 10, s. 424–428. DOI:10.1038/nmat3001
- [8] Fang, Q., Shen, Y., Chen, B. 2015. Synthesis, decoration and properties of three-dimensional graphene-based macrostructures: A review, Chemical Engineering Journal, Cilt. 264, s. 753-771. <https://DOI.org/10.1016/j.cej.2014.12.001>
- [9] Li, C. ve Shi, G. 2012. Three-dimensional graphene architectures, Nanoscale, Cilt. 4, s. 5549. DOI: 10.1039/C2NR31467C
- [10] Mao, S., Lu, G., Chen, J. 2015. Three-dimensional graphene-based composite for energy application, Nanoscale, Cilt. 7(16), s. 6924-6943. DOI:10.1039/c4nr06609j
- [11] Zhang, L. ve Shi, G. 2011. Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability, Journal of Physical Chemistry C, Cilt. 115, s.17206-17212. DOI: 10.1021/jp204036a
- [12] Zhang, X., Sui, Z., Xu, B., Yue, S., Luo, Y., Zhan, W., Liu, B. 2011. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources, Journal of Materials Chemistry, Cilt. 21, s. 6494-6497. DOI:10.1039/C1JM10239G
- [13] Yong, Y.C, Dong, Xi.C, Chan-Park, M. B., Song, H., Chen P. 2012. Macroporous and Monolithic Anode Based on Polyaniline Hybridized Three-Dimensional Graphene for High-Performance Microbial Fuel Cells, ACSNano, Cilt. 6(3), s. 2394–2400. DOI: 10.1021/nn204656d
- [14] Cao, X., Shi, Y., Shi, W, Lu G. , Huang, X. , Yan, Q., Zhang, Q. , Hua, Z. 2011. Preparation of Novel 3D Graphene Networks for Supercapacitor Applications, Small, Cilt. 7(22), s. 3163–3168. DOI: 10.1002/sml.201100990
- [15] Pettes, M. T., Ji, H., Ruoff, R.S., Shi ,L. 2012. Thermal Transport in Three-Dimensional Foam Architectures of Few-Layer Graphene and Ultrathin Graphite, Nano Lett., Cilt. 12, s. 2959–2964. DOI: 10.1021/nl300662q

- [16] Lin, H., Xu, S., Wang, X., Mei, N. 2013. Significantly reduced thermal diffusivity of free-standing two-layer graphene in graphene foam, *Nanotechnology*, Cilt. 24, s. 415706. DOI: 10.1088/0957-4484/24/41/415706
- [17] Nguyen, D.D., Tai, N.H., Lee, S.B., Kuo, W.S. 2012. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method, *Energy Environ. Sci.*, Cilt. 5, s. 7908. DOI:10.1039/C2EE21848H
- [18] Dong, X., Cao, Y., Wang, J., Chan-Park, M.B., Wang, L., Huang, W., Chen, P. 2012. Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications, *RSC Advances*, Cilt. 2, s.4364–4369. DOI: 10.1039/C2RA01295B
- [19] Xue, Y., Yu, D., Dai, L., Wang, R., Li, D., Roy, A., Lu, F., Chen, H., Liu, Y., Qu, J. 2013. Three-dimensional B,N-doped graphene foam as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Cilt. 15, s. 12220-12226. DOI: 10.1039/C3CP51942B
- [20] Yavari, F., Chen, Z., Thomas, A.V., Ren, W., Cheng, H.M., Karatkar, N. 2011. High Sensitivity Gas Detection Using a Macroscopic Three-Dimensional Graphene Foam Network, *Scientific Reports*, Cilt.1, s. 1-5. DOI: 10.1038/srep00166
- [21] Lee, J.S., Ahn, H.J., Yoon, Y.C., Jang, J.H. 2012. Three-dimensional nano-foam of few-layer graphene grown by CVD for DSSC, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Cilt. 14, s. 7938-7943. DOI: 10.1039/C2CP40810D
- [22] Urbanova, V., Magro, M., Gedanken, A., Baratella, D., Vianello, F., Zboril, R. 2014. Nanocrystalline iron oxides, composites, and related materials as a platform for electrochemical, magnetic, and chemical biosensors. *Chem. Mater.* Cilt. 26, s. 6653–6673. DOI: 10.1021/cm500364x
- [23] Gallo, J., Kamaly, N., Lavdas, I., Stevens, E., Nguyen, Q. D., Wylezinska-Arridge, M., Aboagye, E. O., Long, N. J. 2014. CXCR4-targeted and MMP-responsive iron oxide nanoparticles for enhanced magnetic resonance imaging. *Angew. Chem., Int. Ed.*, Cilt.53. s. 9550-9554. DOI: 10.1002/anie.201405442
- [24] Guo, Y., Wang, X., Sun, R. 2013. Cellulose-based self-assembled nanoparticles for antitumor drug delivery. *J. Controlled Release* Cilt. 172, s. 17573-17581. DOI: 10.1021/acsami.5b05038.
- [25] Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst Vander E., Muller R.N. 2008. Magnetic iron nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, *Chem. Rev.*, Cilt. 108, s. 2064-2110. DOI: 10.1021/cr068445e.
- [26] Shen-Nan S., Chao W., Zan-Zan Z., Yang-Long H., Venkatraman S.S., Zhi-Chuan X. 2014. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface coating techniques for biomedical applications, *Chin. Phys. B.*, Cilt. 23, s.037503. DOI: 10.1088/16741056/23/3/037503
- [27] Bang J.H., Suslick K.S. 2010. Application of ultrasound to the synthesis of nanostructures materials. 2010. *Adv. Mater.*, Cilt.

- 22, s. 1039-1059. DOI: 10.1002/adma.200904093.
- [28] Ferrari, A. C., 2007. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, Solid State Communications, Cilt.143(1-2), s. 47-57.
<https://DOI.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- [29] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., and Geim, A. K., 2006. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, Physical Review Letters, Cilt. 97(18), s. 187401.
DOI:10.1103/PhysRevLett.97.187401
- [30] Ferrari, A. C., and Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Physical Review B, Cilt. 61(20), s. 14095.
DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [31] El Mendili Y., Bardeu J.F., Randrianantoandro N., Gourbil A., Greneche J.M., Mercier A.M., Grasset F.2015. Improvement of Thermal Stability of Maghemite Nanoparticles Coated with Oleic Acid and Oleylamine Molecules: Investigations under Laser Irradiation, The Journal of Physical Chemistry C, Cilt. 119, s. 10662-10668.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00819
- [32] Alexander, L., Klug, H.P. 1950. Determination of Crystallite Size with Xray Spectrometer, Journal of Applied Physics, Cilt. 21, s. 137-142.
DOI: <http://dx.DOI.org/10.1063/1.1699612>
- [33] Liu Z., Tu Z., L, Y., Yang F., Han S., Yang W., Zhang L., Wang G., Xu C., Gao J. 2012.Synthesis of three-dimensional graphene foam from petroleum asphalt by chemical vapor deposition, Mater. Lett., Cilt. 122, s. 285-288.
<https://DOI.org/10.1016/j.matlet.2014.02.077>