

T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

TNT TABANLI PATLAYICILARIN TESPİTİ İÇİN ESNEK  
GRAFEN BAZLI SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

SEDA KOL

DOKTORA TEZİ  
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. AHMET YAVUZ ORAL

MAYIS 2025

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**TNT TABANLI PATLAYICILARIN TESPİTİ İÇİN  
ESNEK GRAFEN BAZLI SENSÖRLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**SEDA KOL**

**DOKTORA TEZİ  
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: PROF. DR. AHMET YAVUZ ORAL**

**MAYIS 2025**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL**

**DEVELOPMENT OF FLEXIBLE GRAPHENE-BASED  
SENSORS FOR THE DETECTION OF TNT-BASED  
EXPLOSIVES**

**SEDA KOL**

**A THESIS OF DOCTORATE  
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND  
ENGINEERING**

**ADVISOR: PROF.DR. AHMET YAVUZ ORAL**

**MAY 2025**



## DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 12/05/2025 tarih ve 2025/26 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/05/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Seda KOL'un tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet Yavuz ORAL

ÜYE

: Prof. Dr. Ersin KAYAHAN

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Merve MOCAN

ÜYE

: Doç. Dr. Aligül BÜYÜKAKSOY

ÜYE

: Doç. Dr. Mustafa Burak TELLİ

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Biyo/kimyasal sensörler, belirli hedef moleküllere karşı yüksek seçicilik gerektirir. Karbon nanomalzemeler, özellikle grafen bazlı yapılar, yüksek yüzey alanı, üstün elektriksel iletkenlik, mekanik dayanıklılık ve esneklik gibi özellikleri sayesinde sensör uygulamalarında öne çıkmaktadır. Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, Hummers yöntemi kullanılarak grafen oksit (GO) sentezlenmiş ve bu yapıların zeta potansiyel değerleri ile yüzey kimyası analiz edilmiştir. GO'nun sulu ortamda yüksek zeta potansiyel değerleri sayesinde kolloidal stabilite sağladığı görülmüş, HCl ile muamele sonrasında ise yüzeydeki fonksiyonel gruplarda (özellikle karboksil, karbonil ve alkoksi gruplarında) belirli değişiklikler gözlenmiştir. Ancak, damlatma yöntemiyle hazırlanan indirgenmiş GO (rGO) filmleri, yüzeyde düzensiz morfolojiler sergilemiş ve üretim sürecinde tekrarlanabilir sonuçlar vermemiştir. Bu nedenle, daha kontrollü, homojen ve tekrarlanabilir bir üretim sağlayan lazerle indüklenmiş grafen (LIG) yöntemine geçilmiştir. Bu yöntemde, CO<sub>2</sub> lazer kullanılarak poliimid (PI) yüzey üzerinde doğrudan üç boyutlu, gözenekli ve iletken grafen yapıları elde edilmiştir. LIG yüzeyleri, DNT ve TNT'ye özgü seçici peptitlerle (DNT-bp, TNT-bp) fonksiyonelleştirilmiş, EDC/NHS kimyası ile kovalent bağlanma sağlanmış ve bu bağlanma FTIR, Raman ve XPS analizleriyle doğrulanmıştır. İmmobilizasyon sonrasında elde edilen yüksek çözünürlüklü N1s XPS spektrumları, her iki peptit için N-C=O fonksiyonel grubu ile protonlanmış azot sinyali arasında bir fark olduğunu göstermiştir. Özellikle DNT'ye özgü peptit (DNT-bp) immobilize edildiğinde, yüzeye bağlanma sonucunda daha fazla NHS esteri tepkimeye girmiştir. Bu durum, XPS analizinde daha az N-C=O fonksiyonel grubunun ve daha fazla protonlanmış azot sinyalinin gözlemlenmesine neden olmuştur. Protonlanmış azottaki bu artış, DNT-bp'nin TNT-bp'ye kıyasla daha etkin bir şekilde immobilize edildiğini göstermektedir. Elektriksel karakterizasyonlar dört uçlu Kelvin bağlantısı ile gerçekleştirilmiş, DNT'ye maruz kalan yüzeylerde analit konsantrasyonuna bağlı olarak direnç artışı kaydedilmiştir. Peptit ile modifiye edilen yüzeyler, yalnız LIG'e göre daha yüksek sinyal yanıtı sunmuş, her iki yapı da 10<sup>-6</sup>-10<sup>-9</sup> M aralığında hassasiyet göstermiştir. Ayrıca, DNT-bp ile fonksiyonelleştirilen LIG yüzeyler, yalnızca DNT'ye karşı yüksek seçicilik sergilemiş, nitrotoluen, tolüen ve etanol gibi benzer bileşiklere karşı düşük yanıt vermiştir. Bu çalışma, DNT'ye özgü peptit ile fonksiyonelleştirilmiş LIG yüzeylerin, DNT gibi tehlikeli bileşiklerin seçici, duyarlı ve düşük maliyetli tespiti için uygun bir sensör platformu sunduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen sonuçlar, bu sistemin güvenlik ve çevresel izleme gibi alanlarda potansiyel uygulamalara sağlam ve yenilikçi bir zemin oluşturmaktadır.

**Anahtar Kelimeler: Grafen Oksit (GO), Hummers Yöntemi, Lazerle İndüklenmiş Grafen (LIG), DNT Bağlayıcı Peptit (DNT-Bp), TNT Bağlayıcı Peptit (TNT-Bp), Biyo/Kimyasal Sensörler.**

## ABSTRACT

Bio/chemical sensors require high selectivity toward specific target molecules. Carbon nanomaterials, especially graphene-based structures, stand out in sensor applications due to their high surface area, excellent electrical conductivity, mechanical robustness, and flexibility. In the first phase of this thesis, graphene oxide (GO) was synthesized using the Hummers method, and its zeta potential values and surface chemistry were analyzed. GO exhibited high colloidal stability in aqueous media owing to its high zeta potential values. However, after treatment with HCl, certain changes were observed in the surface functional groups, particularly in carboxyl, carbonyl, and alkoxy groups. Nevertheless, reduced GO (rGO) films prepared by drop-casting exhibited irregular surface morphology and lacked reproducibility in the production process. Therefore, a more controlled, homogeneous, and reproducible method—laser-induced graphene (LIG)—was adopted. In this method, three-dimensional, porous, and conductive graphene structures were directly formed on polyimide (PI) substrates using a CO<sub>2</sub> laser. LIG surfaces were functionalized with DNT- and TNT-specific selective peptides (DNT-bp, TNT-bp) via covalent bonding using EDC/NHS chemistry, which was confirmed by FTIR, Raman, and XPS analyses. High-resolution N1s XPS spectra obtained after immobilization revealed differences between the N–C=O functional group and the protonated nitrogen signals for each peptide. Particularly, when DNT-specific peptide (DNT-bp) was immobilized, more NHS ester groups reacted with the surface, resulting in a lower N–C=O signal and a higher protonated nitrogen signal in the XPS spectrum. This increase in protonated nitrogen indicates that DNT-bp was immobilized more effectively than TNT-bp. Electrical characterizations were performed using the four-point Kelvin connection method, and a concentration-dependent resistance increase was recorded upon exposure to DNT. Peptide-modified surfaces exhibited higher signal responses compared to bare LIG, with both surfaces demonstrating sensitivity in the range of 10<sup>-6</sup>–10<sup>-9</sup> M. Moreover, LIG surfaces functionalized with DNT-bp showed high selectivity only toward DNT, while giving low responses to structurally similar compounds such as nitrotoluene, toluene, and ethanol.

This study demonstrates that LIG surfaces functionalized with DNT-specific peptides offer a suitable sensor platform for the selective, sensitive, and low-cost detection of hazardous compounds such as DNT. The results provide a solid and innovative foundation for potential applications in fields such as security and environmental monitoring.

**Keywords: Graphene Oxide (GO), Hummers Method, Laser-Induced Graphene (LIG), DNT-Binding Peptide (DNT-Bp), TNT-Binding Peptide (TNT-Bp), Bio/Chemical Sensors.**

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince akademik gelişimime büyük katkı sağlayan, bilgi ve tecrübeleriyle beni her zaman destekleyen, araştırma sürecimde yol gösterici yaklaşımıyla ilham veren saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Ahmet Yavuz Oral'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez savunma sürecimde zaman ayırarak değerli katkıları sunan, bilimsel değerlendirmeleriyle çalışmamın gelişmesine önemli ölçüde katkı sağlayan jüri üyeleri Prof. Dr. Ersin Kayahan, Dr. Öğr. Üyesi Merve Mocan, Doç. Dr. Aligül Büyükkaksoy ve Doç. Dr. Mustafa Burak Telli'ye teşekkür ederim. Ayrıca, yedek jüri üyeleri olarak görev alan Dr. Öğr. Üyesi Büşra Günhan ve Doç. Dr. Nuray Kızıldağ'a da katkıları ve destekleri için teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarda bilgi, tecrübe ve samimi desteklerini esirgemeyen, birlikte çalışmaktan büyük memnuniyet duyduğum değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Mehmet Sezer, Fatmanur Kocaman Kabil, Berke Gültekin ile Öğr. Gör. Hatice Yasemin İskender, Ahmet Nazım ve Uzman Adem Şen'e teşekkür ederim. Bu tez çalışmasına 2023-A-102-09 ve FKA-2024-3756 numaralı BAP projeleri ile maddi katkı sağlayan Gebze Teknik Üniversitesi ve Kocaeli Üniversitesi'ne teşekkür ederim. Fedakârlıkları ve sevgisiyle her zaman güç kaynağım olan anneme, her daim sonsuz desteğini hissettiren babama ve varlığıyla bana güç veren kardeşime en derin teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Patlayıcı Tespitinin Bilimsel Temelleri	1
1.2. Tezin Amacı ve Kapsamı	4
2. LİTERATÜR TARAMASI	8
2.1. Grafen Nedir?	8
2.2. Grafenin Özellikleri	11
2.2.1. Elektriksel Özellikler	11
2.2.2. Mekanik Özellikler	14
2.2.3. Termal Özellikler	15
2.2.4. Optik Özellikler	17
2.3. Grafen ve Türevlerinin Üretim Yöntemleri	19
2.3.1. Yukarıdan Aşağıya (Top-Down) Yaklaşımlar	20
2.3.1.1 Mekanik Olarak Tabakalara Ayrılma	20
2.3.1.2 Kimyasal Olarak Tabakalara Ayrılma	23
2.3.1.3 Elektrokimyasal Olarak Tabakalara Ayrılma	26
2.3.2. Aşağıdan Yukarıya (Bottom-Up) Yaklaşımlar	28
2.3.2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)	28
2.3.2.2 Epitaksiyel Büyüme	32
2.3.2.3. Lazerle İndüklenmiş Grafen (LIG)	35
2.4. Grafenin Kullanım Alanları	38
2.5. TNT ve Diğer Patlayıcı Bileşikler	43
2.6. Patlayıcı Tespitinde Kullanılan Yöntemler	48
2.6.1. Koku Tabanlı Tespit Yöntemleri	49
2.6.2. Spektroskopik Teknikler ile Patlayıcı Tespiti	52
2.6.3. İleri Sensör Teknolojileri	57
3. KULLANILAN KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ	61
3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektroskopisi (EDS) İncelemesi	61
3.2. X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizi	61
3.3. Zeta Potansiyeli Analizi	62
3.4. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrumu İncelemesi	64
3.5. Raman Spektroskopisi	65
3.6. Potasyum Bromür Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	65

(KBr-FTIR)	66
3.7. X Işıını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	67
3.8. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	68
4. GRAFEN OKSİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU	70
4.1. Malzemeler ve Yöntemler	70
4.1.1. Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi	70
4.1.2. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Tabanlı Esnek Sensörlerin Üretimi	71
4.2. Bulgular ve Tartışmalar	73
4.2.1. Kolloid Yapı Analizi	73
4.2.2. Kristal Yapı Analizi	74
4.2.3. Mikroyapı ve Kimyasal Kompozisyon Analizi	75
4.3. Sonuçlar	85
5. LAZERLE İNDÜKLENMİŞ GRAFENİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE DNT ALGILAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ	87
5.1. Malzemeler ve Yöntemler	87
5.1.1. Lazerle İndüklenmiş Grafenin Üretimi	87
5.1.2. DNT/TNT'ye Özgü Peptitlerin Film Yüzeyine İmmobilizasyonu	87
5.1.3. Sensörlerin Elektriksel Ölçüm Şeması	92
5.1.4. Elektriksel Ölçüm Verilerinin Değerlendirilmesi	94
5.2. Bulgular ve Tartışmalar	96
5.2.1. Kristal Yapı Analizi	96
5.2.2. Mikroyapı ve Kimyasal Kompozisyon Analizi	97
5.2.3. Sensör Performansının Değerlendirilmesi	109
5.3. Sonuçlar	116
6. GENEL SONUÇLAR	118
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ	136
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	137

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
AOAV	: Action on Armed Violence
BAP	: Bilimsel Araştırma Projeleri
C=O	: Karbonil Grubu
COOH	: Karboksil Grubu
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
C-O	: Alkoksi Grubu
DI	: Deiyonize
DLW	: Doğrudan Lazer Yazma
DNT	: 2,4-Dinitrotoluen
DOX	: Doksorubisin
EB	: Elektronik Burun
ECD	: Elektron Yakalama Dedektörü
EDC	: 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimid hidroklorür
EDOT	: 3,4-etilendioksitiyofen
EDS	: Enerji Dağılımlı Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EYP	: El Yapımı Patlayıcı
F	: Faraday sabiti
FET	: Alan Etkili Transistör
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GCE	: Cam Karbon Elektrot
GNR	: Grafen Nanoribbon
GO	: Grafen Oksit
HCl	: Hidroklorik Asit
HMX	: Oktaahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin
HOMO	: En Yüksek Dolulukta Moleküler Orbital
HRP	: Yaban Turpu Peroksidazı
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen Peroksit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sülfürik Asit
I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>	: Raman Spektrumundaki 2D ve G Bantlarının Yoğunluk Oranı
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	: Raman D ve G bandı şiddeti oranı
IMS	: İyon Hareketliliği Spektrometresi
IR	: Kızılötesi
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
KBr	: Potasyum Bromür
KE	: Kinetik Enerji
KMnO <sub>4</sub>	: Potasyum Permanganat
L <sub>002</sub>	: Ortalama katman kalınlığı
LIB	: Lityum İyon Pil
LIBS	: Lazerle İndüklenmiş Bozunma Spektroskopisi
LIG	: Lazerle İndüklenmiş Grafen
LOD	: Algılama Sınırı
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
Li-S	: Lityum Kükürt Pili
Li-air	: Lityum Hava Pili
MEA	: Monoetanolamin
MF	: Cıva Filmi
MIP	: Moleküler Baskılanmış Polimer

MOX	: Metal Oksit
NHS	: N-hidroksisüksinimid
O=C-N	: Amin Grubu
OLED	: Organik Işık Yayan Diyot
OPV	: Organik Fotovoltaik
PBS	: Fosfat Tamponlu Salin
PCA	: Temel Bileşen Analizi
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PEG	: Polietilen Glikol
PET	: Polietilen Tereftalat
PI	: Poliimid
PPI	: Pulse Per Inch – İnç Başına Darbe
QD	: Kuantum Noktası
<i>R</i>	: Gaz sabiti
R	: Direnç
RDX	: Heksahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin
RT	: Oda Sıcaklığı
SD	: Standart Sapma
SELEX	: Sistematik Ligand Evrimi ve Üstel Zenginleştirme
<i>SEM</i>	: Standart Hata
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SERS	: Yüzey Artırılmış Raman Spektroskopisi
SPME	: Katı Faz Mikroekstraksiyonu
SWV	: Kare Dalga Voltametri
SiC	: Silisyum Karbür
T	: Tepki
TCF	: Saydam İletken Film
THz	: Terahertz
THz-TDS	: THz Zaman Alanı Spektroskopisi
TMA	: Trimesik Asit
TNT	: 2,4,6-Trinitrotoluen
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Kırınımı
$d_{002}$	: Grafen düzlemleri arasındaki katman aralığı
hBN	: Hekzagonal Bor Nitrür
$h\nu$	: X-ışını Enerjisi
$n \rightarrow \pi^*$	: Lone Pair Elektronlardan $\pi^*$ Orbitaline Geçiş
ppb	: Milyarda bir birim (parts per billion)
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
$\Phi_{spec}$	: Spektrometrenin iş fonksiyonu
$\zeta$	: Zeta potansiyeli
$\pi \rightarrow \pi^*$	: Aromatik Sistemlerde Elektron Geçişi
$\psi_d$	: Stern potansiyeli

## ŞEKİLLER DİZİNİ

		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1:	2024'teki küresel terör saldırıları dağılımı.	2
Şekil 1.2:	Patlayıcı algılayan cihazların market payı.	3
Şekil 2.1:	a) Karbonun dış eelektronların enerji seviyeleri b) sp <sup>2</sup> hibritlerinin oluşumu c) sp <sup>2</sup> hibritleşmesiyle oluşan sigma bağı ve pi bağı.	8
Şekil 2.2:	Karbon allotroplarının farklı nanoformları.	9
Şekil 2.3:	Grafenin kafes yapısı. b) Grafenin ters uzay kafes yapısı (Wigner-Seitz hücresi gri renkle gösterilmiştir).	11
Şekil 2.4:	Grafende Fermi seviyesine yakın enerji bantları. (İletim ve valans bantları K ve K' noktalarında kesişir.).	13
Şekil 2.5:	a) Tek katmanlı bir grafende nano girinti kurulumunun şematik gösterimi, b) girinti derinliğine sahip yükleme eğrisi.	15
Şekil 2.6:	Kusursuz tek katmanlı grafendeki termal iletim mekanizmasının şematik gösterimi.	16
Şekil 2.7:	a) Grafenin termal iletkenliğinin ilk ölçümleri için kullanılan optotermal Raman tekniğinin gösterimi. b) Optotermal ölçümler için Si/SiO <sub>2</sub> altlığında 3-µm'lik hendek boyunca asılı duran çift katmanlı grafen şeridinin SEM görüntüsü.	17
Şekil 2.8:	a) 50 mm'lik bir açıklığın grafen ve çift katmanlı grafenle kısmen kaplanmış görüntüsü, b) Tek katmanlı grafenin iletim spektrumu.	18
Şekil 2.9:	Grafiti grafen pullarına mekanik olarak ayırmak için kullanılan iki tür kuvvet ve bu işlemi destekleyen parçalanma süreci.	20
Şekil 2.10:	Grafitten rGO hazırlamak için kullanılan kimyasal oksidasyon redüksiyon yönteminin gösterimi.	25
Şekil 2.11:	Grafitin elektrokimyasal olarak soyulmasına yönelik düzeneğin şematik gösterimi.	27
Şekil 2.12:	Grafenin termal CVD büyümesinin şematik diyagramı.	29
Şekil 2.13:	a) Nikel üzerinde grafen oluşumunun şematik diyagramı b) Nikel (111) kafesi (büyük atomlar) üzerinde grafen atomlarının (küçük atomlar) şematik diyagramı.	30
Şekil 2.14:	a) 30 dakika büyüme süresiyle bir bakır folyo üzerindeki grafenin SEM görüntüsü. B) Cu üzerindeki grafenin yüksek çözünürlüklü SEM görüntüsü. Grafen filmlerinin, SiO <sub>2</sub> /Si alt tabakasına ve (c) cam plaka üzerine d) transfer edilmesi.	32
Şekil 2.15:	SiC polar yapılarının şematik çizimi: (a) Si yüzeyi, (b) C yüzeyi.	33
Şekil 2.16:	a) PI'den LIG sentezleme sürecinin şematik görünümü, b) LIG'in baykuş şeklinde desenlendiği SEM görüntüsü, c) LIG filmin SEM görüntüsü, iç kısımda yüksek büyütme SEM görüntüsü, d) PI alt tabakası üzerinde LIG filminin kesitsel SEM görüntüsü, iç kısımda LIG'in gözenekli morfolojisini gösteren SEM görüntüsü.	37
Şekil 2.17:	Grafenin araştırma ve sanayi alanlarındaki uygulamaları.	39
Şekil 2.18:	Elektronik burun şeması.	50
Şekil 2.19:	Patlayıcı tespiti için kullanılan arabaya monte edilmiş ara LIBS aleti.	52

<b>Şekil 2.20:</b>	Bruker'ın IMS teknolojisiyle çalışan patlayıcı algılama sensörleri a) RAID-P, b) RAID XP, c) RAID-M100plus, d) RoadRunner ve e) DE-tector flex.	56
<b>Şekil 3.1:</b>	Bir çözelti içindeki bir parçacığın etrafındaki Zeta potansiyeli	63
<b>Şekil 3.2:</b>	Moleküler orbitaller ve elektron enerjisini uyarmak için gereken enerji boşluğu.	64
<b>Şekil 4.1:</b>	Hummers yöntemiyle toz grafen oksit elde edilmesi.	71
<b>Şekil 4.2:</b>	GO çözeltisinin PET altlık üzerine damlatma yöntemiyle kaplanması, ardından $N_2H_4 \cdot H_2O$ ile indirgenmesi ve elde edilen rGO filmin esnek sensör yapısına dönüştürülme sürecine ait şematik gösterimi.	72
<b>Şekil 4.3:</b>	GO-0 ve GO-20 numunelerine ait indirgenmiş grafen oksit (rGO) filmlerinin görünümü.	73
<b>Şekil 4.4:</b>	Grafite ait XRD deseni.	74
<b>Şekil 4.5:</b>	20ml HCl ile elde edilmiş ve HCl eklenmemiş GO tozunun XRD analiz sonuçları.	75
<b>Şekil 4.6:</b>	a) 0 ml HCl ve b) 20 ml HCl eklenmiş kağıt benzeri GO filmlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri ile C/O oranları.	77
<b>Şekil 4.7:</b>	0- 20 ml HCl eklenmiş GO filmlerin survey analizi.	78
<b>Şekil 4.8:</b>	a) 0 ml HCl ve b) 20 ml HCl eklenmiş GO filmlerin C 1s bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.	79
<b>Şekil 4.9:</b>	a) 0 ml HCl ve b) 20 ml HCl eklenmiş GO filmlerin O1s bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.	80
<b>Şekil 4.10:</b>	a) 0 ml HCl ve b) 20 ml HCl eklenmiş GO filmlerin FTIR analizi.	83
<b>Şekil 4.11:</b>	0 ve 20 ml HCl ile işlem görmüş GO tozlarının Raman spektrumları.	84
<b>Şekil 4.12:</b>	0 ve 20 ml HCl ile işlem görmüş sulu GO'in UV-vis spektrumları.	85
<b>Şekil 5.1:</b>	Lazer kesici cihazı ile Grafen (Laser Induced Graphene – LIG) üretimi.	87
<b>Şekil 5.2:</b>	EDC+NHS kullanılarak LIG filminin DNT (KMHASLSQPLM) ve TNT (WHWQRPLMPVSI) spesifik peptitler ile bağlanması.	90
<b>Şekil 5.3:</b>	DNT ve diğer analitlerin direnç ölçümleri için hazırlanan LIG numunesinin ölçüm düzeneğine bağlanma düzeni.	92
<b>Şekil 5.4:</b>	LIG film üzerinden kazınan tozların XRD analizi.	97
<b>Şekil 5.5:</b>	LIG filminin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri: a) düşük büyütme ve b) LIG filminin kesitsel görüntüsü.	98
<b>Şekil 5.6:</b>	a) LIG, b) EDC+NHS ile fonksiyonelleştirilmiş, c) DNT-bp ve d) TNT-bp ile immobilize edilmiş filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.	99
<b>Şekil 5.7:</b>	a) LIG, EDC+NHS ile fonksiyonelleştirme, DNT-bp ve TNT-bp'in LIG film yüzeyine immobilizasyon sonrası filmlerin XPS Survey analizi.	100
<b>Şekil 5.8:</b>	a) LIG, b) EDC+NHS, c) DNT-bp ve d) TNT-bp immobilize edilmiş filmlerin yüksek çözünürlüklü C1s, O1s ve N1s XPS spektrumları.	102
<b>Şekil 5.9:</b>	LIG, DNT'ye özgü peptit ile modifiye edilmiş DNT-bp LIG ve TNT'ye özgü peptit ile modifiye edilmiş TNT-bp LIG örneklerine ait FTIR spektrumları.	106
<b>Şekil 5.10:</b>	Poliimide ait Raman spektrumu.	107

<b>Şekil 5.11:</b>	Poliimide ait Raman spektrumu.	108
<b>Şekil 5.12:</b>	Yalın LIG ile DNT ve TNT'ye özgü peptitlerle işlevselleştirilmiş LIG filmlerinin Raman spektrumları.	109
<b>Şekil 5.13:</b>	DNT ve peptit grupları arasındaki bağlanma mekanizması.	110
<b>Şekil 5.14:</b>	a) Yüzeyi temizlenmiş LIG yüzeyinin ve b) DNT'ye özgü peptit ile immobilize edilmiş LIG yüzeyinin EIS Kelvin bağlantısı (pseudo-four-point) yöntemiyle ölçülen ortalama direnç değerleri.	111
<b>Şekil 5.15:</b>	a) Yalın LIG ve b) DNT'ye özgü peptit ile işlevselleştirilmiş LIG yüzeylerinin farklı DNT konsantrasyonlarına karşı gözlemlenen direnç değişimleri.	113
<b>Şekil 5.16:</b>	DNT (2,4-Dinitrotoluene), nitrotolüen, tolüen ve etanol bileşiklerinin kimyasal yapıları.	114
<b>Şekil 5.17:</b>	a) Yalın LIG yüzeyinde ve b) DNT'ye özgü peptit ile işlevselleştirilmiş LIG yüzeyinde, farklı analitlere karşı gözlemlenen direnç değişimleri.	115

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 1.1:</b> Son yıllarda bu alanda yapılan çalışmaların ve çıktılarının önerilen tez ile karşılaştırılması.	6
<b>Tablo 2.2:</b> Mekanik olarak tabakalara ayırma tekniklerinin karşılaştırılması.	22
<b>Tablo 2.3:</b> TNT, RDX ve HMX'in fizikokimyasal özellikleri.	45
<b>Tablo 4.1:</b> 0 ve 20 HCl eklenmiş GO tozlarının zeta potansiyel sonuçları	73
<b>Tablo 4.2:</b> 0- 20 ml HCl ile işlem görmüş GO filmlerin C ve O bileşenlerinin atom yüzdeleri ile C/O oranları.	78
<b>Tablo 4.3:</b> 0 ml ve 20 ml HCl eklenmiş GO filmlerin C, N ve O türlerinin atomik yüzdesini gösteren XPS analizi yüzey bileşimi tablosu	81
<b>Tablo 5.1:</b> LIG, EDC+NHS ile fonksiyonelleştirme, DNT-bp ve TNT-bp'in LIG film yüzeyine immobilizasyon sonrası filmlerin elementel dağılımı.	99
<b>Tablo 5.2:</b> LIG, EDC+NHS ile fonksiyonelleştirme, DNT-bp ve TNT-bp'in LIG filmlerin C, N ve O bileşenlerinin atom yüzdeleri.	101
<b>Tablo 5.3:</b> LIG, EDC+NHS ile fonksiyonelleştirilmiş, DNT-bp ve TNT-bp ile immobilize edilmiş filmlerin C, N ve O türlerinin atomik yüzdesini gösteren XPS analizi yüzey bileşimi tablosu.	105
<b>Tablo 5.4:</b> Yalnız LIG filmler ve DNT'ye özgü peptit ile immobilize edilmiş LIG filmlerin seçicilik tablosu	116

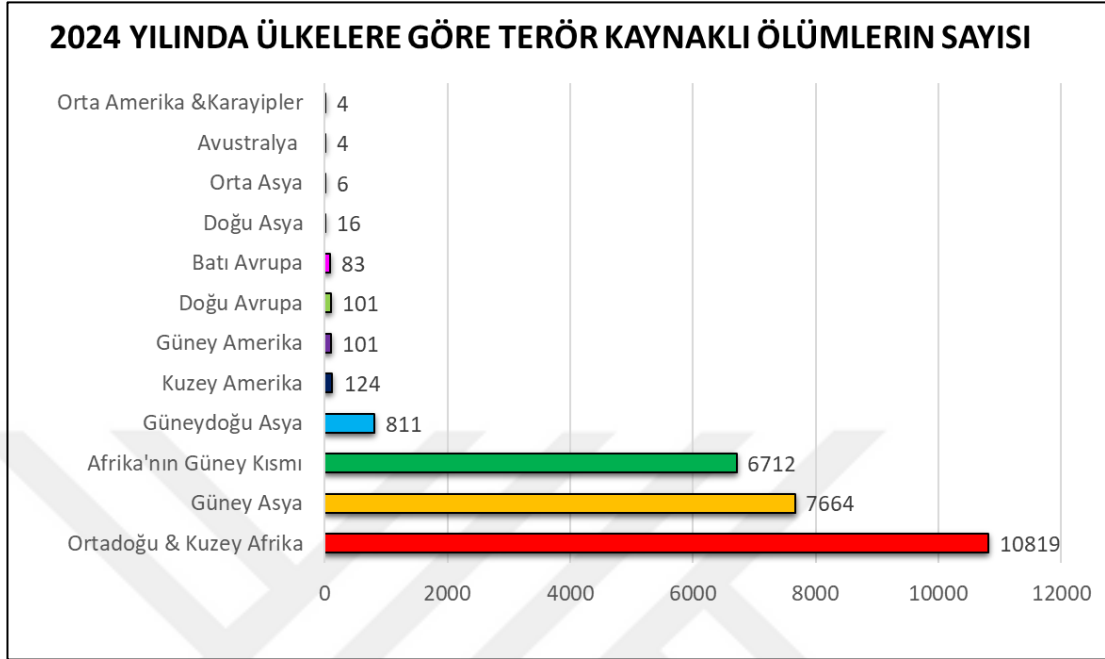
# 1. GİRİŞ

## 1.1. Patlayıcı Tespitinin Bilimsel Temelleri

Dünya genelindeki terör saldırıları binlerce masum insanın ölümüne ve yaralanmasına neden olmuştur. 2007-2024 yılları arasında, dünya genelinde terör nedeniyle hayatını kaybeden insanların sayısının yıllık ortalaması 21.000 olarak kaydedilmiştir. Ancak, 2017 yılında bu sayı 26.445'e yükselmiştir. **Şekil 1.1**'deki çizelgede, terör kaynaklı ölümlerin ülkelere göre dağılımı verilmiştir. Özellikle Orta Doğu ve Afrika, bu tür saldırılardan en çok etkilenen bölgeler olarak öne çıkmaktadır, Küresel Terörizm Veri Küresel Terörizm Veri Tabanı'na göre, 2014 yılında kaydedilen 26.445 terörist saldırıdan kaynaklanan ölümlerin yaklaşık %40'ı bu bölgelerde gerçekleşmiştir [1].

Türkiye, jeopolitik konumu itibarıyla Orta Doğu ve Avrupa arasındaki stratejik geçiş noktalarından biri olması nedeniyle terör saldırılarından en çok etkilenen ülkeler arasında yer almaktadır. AOAV (Action on Armed Violence) 2011-2020 yılları arasında Türkiye'de patlayıcı mühimmatlar nedeniyle 5.349 ölüm ve yaralanma kaydetmiş ve bunların 3.570'i (%67) sivillerden oluştuğu görülmüştür [2]. Terör saldırılar, uzun süredir toplumlar açısından ciddi bir korku ve belirsizlik kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Bu tür olaylar sonucunda oluşan güvensizlik ortamı, yalnızca sosyal yaşamı değil, aynı zamanda ekonomik göstergeler ve finansal piyasalar üzerinde de belirgin etkiler yaratmaktadır. Özellikle yirmi birinci yüzyılda artış gösteren terör eylemleri ve bunların neden olduğu maddi ve manevi kayıplar, birçok ülkenin ulusal gündeminde önemli bir yer edinmiştir. Terörizmin piyasalar üzerindeki etkisi ise ülkelerin ekonomik yapıları, kırılabilirlik düzeyleri ve güvenlik politikaları gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. 11 Eylül 2001'de Amerika Birleşik Devletleri'nde meydana gelen saldırılar, yalnızca Amerikan toplumu üzerinde derin bir travma yaratmakla kalmamış, aynı zamanda uluslararası finansal sistemin terör olaylarına karşı duyarlılığını da artırmıştır. Charlie Hebdo saldırısı ve 2003 İstanbul bombalamaları gibi olaylar da küresel çapta benzer etkilere yol açmıştır. Bu saldırılar kamuoyunda açık biçimde terör eylemleri olarak tanımlansa da, hukuki literatürde terörizmin tanımı konusunda halen evrensel bir uzlaşma sağlanamamıştır.

Buna rağmen, bu belirsizlik uluslararası alanda birçok sözleşmenin kabul edilmesini engellemiştir [3].



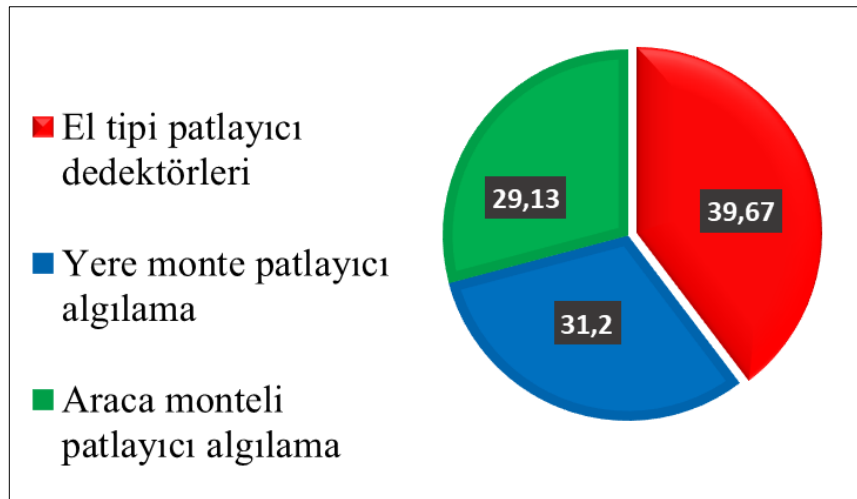
**Şekil 1.1:** 2024'teki küresel terör saldırıları dağılımı.

Terör saldırılarının yoğunluğu, ülkelerin kalkınmasını, istikrarını ve uluslararası ilişkilerini derinden etkileyen bir tehdit haline gelmiştir. Terörizmin sosyal, ekonomik ve politik etkileri ülkeler üzerinde uzun vadeli olumsuz sonuçlar doğururken, aynı zamanda küresel iş birliği ve güvenlik politikalarının da şekillenmesine yol açmıştır [4]. Patlayıcılar ve patlayıcı benzeri bileşikler, birçok farklı alanda önemli rol oynamaktadır. Bu malzemelerin tespiti, mayın tarlaları, mühimmat depolama tesisleri, atık su arıtma tesisleri, ulaşım alanları ve patlama bölgeleri gibi çeşitli karmaşık ortamlarda gereklidir. Bu tür ortamlarda, çevredeki alanın güvenliğini ve emniyetini sağlamak açısından patlayıcı maddelerin hassas ve zamanında tespiti büyük önem taşır [5].

El Yapımı Patlayıcılar (EYP) terör saldırılarında önemli bir rol almakla birlikte dünya çapında büyük bir tehdit oluşturmaktadır. EYP'ler, kolayca temin edilebilen bu malzemeler genellikle düşük maliyetli olurlar, bu da terörist grupların ve yasa dışı organizasyonların bunları kullanmaya teşvik etmektedir [6]. AOAV (Action on Armed Violence) verilerine göre, 2023 yılında dünya genelinde patlayıcı silahlarla 47.476 ölüm ve yaralanma meydana gelmiş, bunların %73'ü (34.791) sivil halktan oluşmuştur.

Bu dönemde, sivil ölümlerinde %130'luk bir artış gözlemlenmiş ve patlayıcı silahlar nedeniyle ölen veya yaralananların %90'ı kasaba ve şehirlerdeki siviller olmuştur. Bu durum, nüfus yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerdeki patlayıcı silahların yarattığı tehlikeleri bir kez daha ortaya koymaktadır [7].

EYP'ler ve diğer patlayıcı silahların etkisi yalnızca can kayıplarıyla sınırlı kalmayıp, toplumlar üzerinde uzun vadeli sosyal ve ekonomik hasarlara yol açmaktadır. Özellikle sivil halkın hedef alındığı terör saldırıları, bu patlayıcıların daha büyük bir etki yaratma amacı güderek kullanıldığını göstermektedir. Küresel çapta patlayıcı silahların yol açtığı kayıpların büyük çoğunluğu, savaş ve terör saldırıları sonucu meydana gelen sivil ölümlerinden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple, patlayıcı tespiti ve bu silahların etkisinin azaltılması amacıyla geliştirilen teknolojiler, ulusal güvenlik politikalarının önemli bir parçası haline gelmiştir [6]. 2023 yılında yapılan araştırmalara göre küresel patlayıcı tespitine yönelik (ETD- The global explosive trace detection) pazar büyüklüğü 1,37 milyar ABD doları büyüklüğündeydi. Küresel patlayıcı tespitine yönelik pazar, 2024 yılında 1,49 milyar ABD dolarına yükselmesi ve 2032 yılına kadar %8.1'lik yıllık bileşik büyüme oranı ile 3.01 milyar ABD dolarına ulaşması beklenmektedir. Patlayıcı terörünü önlemek için birçok farklı detektör geliştirilmiştir. 2017 – 2021 yılları arasındaki verilere göre, %39,67 ile market payı en fazla olan detektörler, el tipi patlayıcı detektörleri olmuştur (Şekil 1.2) [8, 9].



Şekil 1.2: Patlayıcı algılayan cihazların market payı.

Halihazırda mevcut olan ve ticari olarak üretilmiş birçok patlayıcı algılayan cihaz bulunmaktadır. Smiths Detection Group Ltd. (İngiltere), L3Harris Technologies Inc.

(ABD), OSI Systems Inc. (ABD), Nuctech Company Limited (Çin), Teledyne FLIR LLC (ABD), Chemring Group PLC (İngiltere), Analogic Corporation (ABD), Leidos Holdings Inc. (ABD), American Innovations Inc. (ABD) ve Biosensor Applications Sweden AB (İsveç) dünyada patlayıcı algılayan sensör alanında önde gelen şirketlerdir [10]. Patlayıcı iz tespiti konusunda faaliyet gösteren şirketler, çeşitli teknolojiler kullanarak patlayıcıları analiz etmektedir. Patlayıcı tespit teknikleri genel olarak yığın tespiti ve iz tespiti olmak üzere iki ana başlıkta toplanır. Yığın tespiti, patlayıcıların büyük kütlelerini X-ışını gibi görüntüleme cihazlarıyla doğrudan tespit eder. İz tespiti ise, mikroskobik kalıntıların kimyasal analizine dayanır ve patlayıcı buharları veya nesnelere kalan partiküller üzerinde çalışır. Buhar dedektörleri düşük buhar basıncına sahip patlayıcılar için oldukça hassastır, partikül analizinde ise yüzeylerdeki iz miktarları incelenir. Patlayıcı analizinde kullanılan farklı yöntemler arasında termal yöntemler, iyon hareketliliği spektrometresi, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi, nükleer kuadrupol rezonans, kapiler elektroforez ve X-ışını sistemleri bulunmaktadır [11].

Ancak terör eylemlerinin devam ediyor oluşu, mevcut teknolojilerin ve dedektörlerin yetersiz kaldığını, bu alandaki araştırma ve geliştirmelerin daha kapsamlı ve teknik olarak ilerletilmesi gerektiğini göstermektedir. Terörle mücadelede patlayıcı dedektörlerinin sunduğu teknik zorluklar, bu cihazların hassasiyet ve seçicilik eksiklikleri nedeniyle etkin tespit yapamamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bu ekipmanların yüksek maliyetli olması, geniş çaplı ve yaygın kullanımını kısıtlamaktadır [12]. Askeri mühimmat, el yapımı patlayıcı cihazlar ve kara mayınlarında ana patlayıcı malzemesi olarak kullanılan TNT (trinitrotoluen), güvenli üretimi ve depolanması, düşük ergime noktası, kimyasal ve termal kararlılığı gibi özelliklerinden dolayı teröristler tarafından da yaygın olarak kullanılmaktadır. TNT'nin oda sıcaklığında son derece düşük bir doymuş buhar basıncına sahip olması, tespitini oldukça zorlaştırmaktadır ( $20^{\circ}\text{C}$ 'de  $4.8 \times 10^{-6}$  Torr) [13, 14]. Bu nedenle TNT sinyallerini hassas ve hızlı bir şekilde algılayabilen sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır.

## 1.2. Tezin Amacı ve Kapsamı

Günümüzde, TNT tabanlı patlayıcıları tespit eden sensörler, metalik nanoparçacıklar (Ag, Au, Pt vs.), poroz Si, ITO, organik polimerler gibi reseptör tabanlı sensörlerdir

[15]. Ancak bunların zayıf seçiciliğe sahip olmaları ve yavaş olmaları nedeniyle, yeni malzeme arayışına gidilmiştir.

Grafen, tek atom kalınlığında ve kuvvetli bağ yapısına sahip bir malzemedir. Yük taşıyıcı mobilitesi bakırdan daha yüksektir ve oda sıcaklığında iletkenliği  $\sim 10^8$  S/m'dir. Görünür ışığa karşı yüksek optik geçirgenliği vardır ve çok hafiftir ( $\sim 0,77$  mg/m<sup>2</sup>). Özgül yüzey alanı çok büyüktür ( $\sim 2630$  m<sup>2</sup>/g) ve son derece elastiktir (%20-25'e kadar uzayabilir). Bu özellikleri sayesinde, esnek sensör teknolojileri için avantajlı bir malzemedir [16–19].

Eğer bu alandaki önemli çalışmaları başlangıç yıllarına göre kısaca özetlemek gerekirse, 2010 yılında Tang ve ekibi grafen bazlı bir elektrokimyasal sensör geliştirdi. Bu çalışmada, 1-200 ppb TNT konsantrasyonları için akım ile konsantrasyon arasında doğrusal bir bağlantı saptandı. Bu sonuç, TNT'nin iyi bir elektron alıcısı olduğunu ve elektron açısından zengin grafen yüzeyi üzerinde kolayca emildiğini gösterdi [20, 21]. 2011 yılında, Chen ve arkadaşları TNT tabanlı patlayıcıların tespiti için grafen oksit altlık malzemesi üzerine çalışmalar yaptılar. Ekip, indirgenmiş grafenin yüksek elektronik iletkenliği, inanılmaz derecede geniş elektroaktif yüzey alanı ve hedef ve grafen arasındaki güçlü elektron etkileşimleri nedeniyle sensörün nitroaromatik bileşiklere (DNT ve TNT VS.) yönelik yüksek performans sergilediği sonucuna vardı [22]. 2012 yılında, Ong ve arkadaşları Hummers, Staudenmaier ve Hofmann yöntemleriyle hazırlanan grafenin deniz suyundaki performanslarını incelediler. Deniz suyunda TNT için en yüksek hassasiyet Hummers yöntemiyle üretilen grafen altlıktan sağlandı [23].

Son yıllarda, grafen tabanlı TNT algılayan sensörler üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, grafenin yüksek özgül yüzey alanı ve ayarlanabilir elektronik özelliklerinden yararlanarak daha hassas, seçici ve hızlı yanıt veren sensörler geliştirmeye odaklanmaktadır. Bu tez çalışmasında, düşük maliyetli grafen tabanlı algılayıcılar kullanılarak dayanıklı, yüksek hassasiyetli, seçici ve hızlı tepki süresine sahip TNT sensörlerinin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

**Tablo 1.1:** Son yıllarda bu alanda yapılan çalışmaların ve çıktılarının önerilen tez ile karşılaştırılması.

Altlık	Algılayıcı tabaka	Reseptör	Üretim metodu	Algılama limiti (LOD)	Tepki süresi	Seçicilik testi	Ref, yıl
Camsı karbon (glassy carbon)	Grafen	-	Spin coater	11.26 x10 <sup>3</sup> ppb	-	DNT TNT	[24]
-	Grafen katkılı PLA (polilaktik asit) filament	-	3D yazıcı	1.76 x10 <sup>3</sup> ppb (0.40 µmol/L)	<30 s	DNT TNT Nitrotoluen Nitrobenzen	[25]
Si/SiO <sub>2</sub>	İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) (Hidriyodik Asit ile)	DNT'ye özgü bağlayıcı peptit	Fotolitografi	2.42 ppb	5 s	DNT Aseton Tolüen Etanol	[26]
Polietilen tereftalat (PET)	Hidrazinyum grafen (HG)	-	Litografi	18.1 ppb	20 s	Yapılmamış	[27]
-	CdSe Kuantum Nokta (Quantum Dot)+ grafen-kitosan kserojel (GSXS)	-	Sentezleme	18.2 µM (3.31 x10 <sup>3</sup> ppb)	5-30 s	DNT TNT NT (p-nitrotoluen) NB (nitrobenzen) NP (nitrofenol) Toluen MA (metilamin) CB (klorobenzen)	[28]
Poliimid (PI)	Moleküler baskılı poli(3,4-etilendioksitiyofen) /Lazerle İndüklenmiş Grafen (MIPEDOT/LIG)	Trimesik asit (TMA) ve 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT)	UV lazer markalama	TNT için 1.95 ppb DNT için 2.49 ppb	-	TNT, TNP (2,4,6-trinitrofenol), DNT, TNB (1,3,5-trinitrobenzen), DNB (1,3-dinitrobenzen), ve DNP (2,4-dinitrofenol)	[29]
<b>Poliimid (PI)</b>	<b>Lazerle İndüklenen Grafen (LIG)</b>	<b>DNT'ye özgü peptitler</b>	<b>CO<sub>2</sub> Lazer</b>	<b>10<sup>-6</sup>-10<sup>-9</sup> M (182.13-0.182 ppb)</b>	<b>-</b>	<b>DNT Nitrotoluen Toluen Etanol</b>	<b>Tez çalışması</b>

**Tablo 1.1**'de son yıllarda yapılan çalışmalar özetlenmiştir. Bu çalışmalar ile karşılaştırıldığında tezin özgün değerini aşağıdaki maddeler halinde özetleyebiliriz:

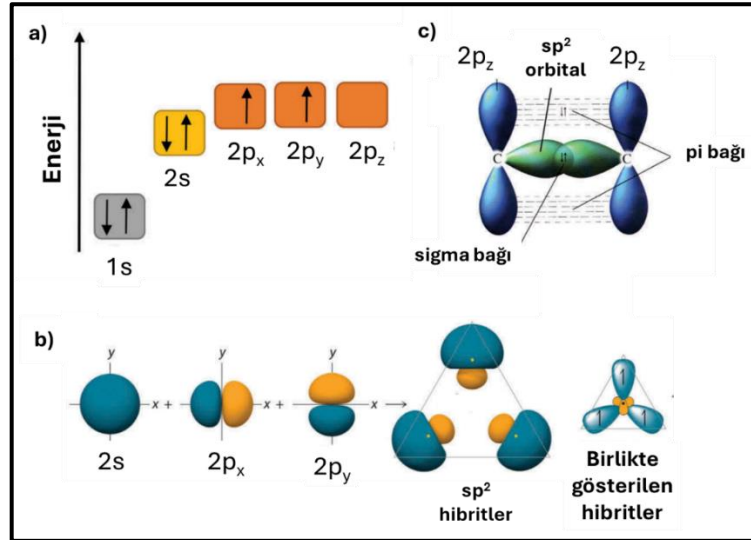
Tezimizin özgün değerini üç (3) ana başlıkta özetleyebiliriz:

- TNT tabanlı patlayıcıların tespiti için geliştirilen esnek grafen bazlı sensörlerde, poliimid (PI) filmler üzerine CO<sub>2</sub> lazer (VLS 6.60, 10.6 µm dalga boyu) kullanılarak doğrudan grafen yapıları oluşturulmuştur. Bu lazer işlemi sonucunda, poliimid yüzeyinde üç boyutlu (3D), gözenekli ve esnek grafen tabakaları elde edilmiştir. Böylece, herhangi bir kaplama ya da transfer işlemine gerek kalmadan, doğrudan esnek ve iletken bir sensör yüzeyi üretilmiştir. Bu yöntemin tercih edilmesindeki temel neden, düşük maliyetli, iletken ve esnek bir sensör altlığı sağlamasıdır. Ayrıca, elde edilen gözenekli yapı sayesinde, TNT ve DNT gibi patlayıcılara özgü peptitlerin sensör yüzeyine daha etkili şekilde tutunması hedeflenmektedir. Literatürde bu çalışmaya en yakın örnek, Tablo 1.1’de yer alan Zheng ve arkadaşlarının çalışmasıdır [29].
- DNT (Dinitrotoluen), kimyasal yapısı TNT’ye oldukça benzeyen bir bileşiktir ve genellikle TNT üretimi sırasında yan ürün olarak oluşur. Bu nedenle, DNT’nin tespiti çoğu zaman TNT’nin varlığını da dolaylı olarak gösterir. Bu tez kapsamında, DNT’ye özgü KMHASLSQPLM (Lys-Met-His-Thr-Ala-Ser-Leu-Ser-Gln-Pro-Leu-Met) ve TNT’ye özgü WHWQRPLMPVSI (Trp-His-Trp-Gln-Arg-Pro-Leu-Met-Pro-Val-Ser-Ile) peptitler, LIG yüzeyine kimyasal yollarla bağlanmıştır. Bu çalışmanın temel amacı, farklı patlayıcılara özgü iki peptitin sensör üzerindeki seçicilik ve hassasiyet performanslarını karşılaştırmalı olarak değerlendirmektir. Literatürde, bu şekilde iki farklı peptitin aynı platformda karşılaştırıldığı bir çalışma bulunmamaktadır, bu da çalışmanın özgünlüğünü ortaya koymaktadır. Ayrıca, seçilen DNT’ye özgü peptit daha önce hiçbir DNT sensör çalışmasında kullanılmamış olup, bu yönüyle de literatüre yeni bir katkı sunmaktadır.
- Bu çalışmada, geliştirilen esnek grafen tabanlı gaz sensörünün elektriksel özellikleri, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılarak analiz edilmiş, ölçümler, Gamry Reference 3000 cihazında uygulanan ve aynı kantağa iki kablo bağlanmasına dayanan Kelvin bağlantısı (pseudo-four-point) ile gerçekleştirilmiştir.

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

### 2.1. Grafen Nedir?

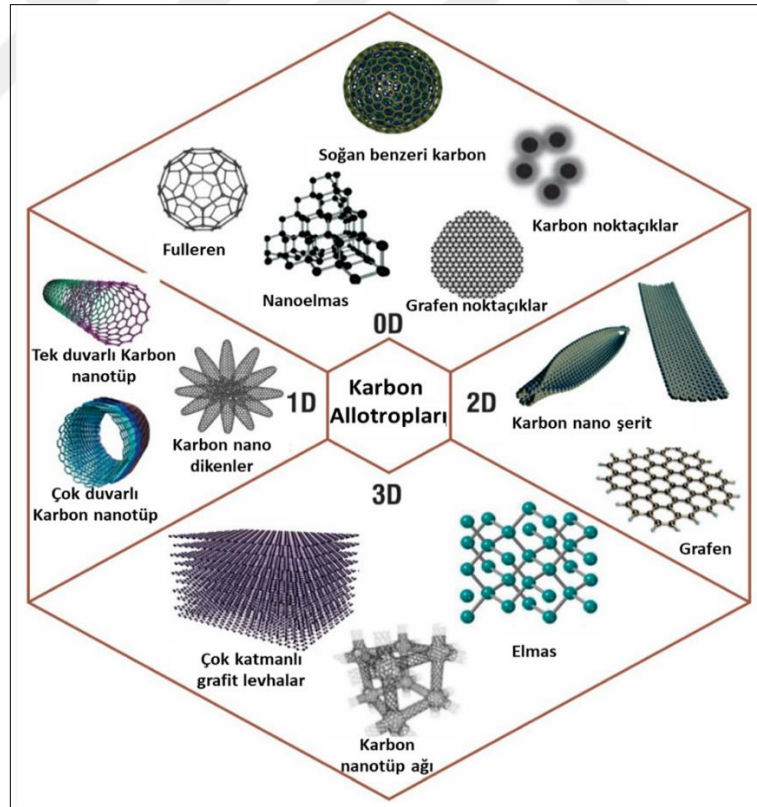
Periyodik tablodaki en ilginç elementlerden biri olan karbon, dünyadaki insanlar ve biyolojik canlılar için gerekli bileşenleri sağlayan temel bir elementtir. Karbon, periyodik tablodaki altıncı elementtir ve  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$  elektron konfigürasyonuna sahiptir (Şekil 2.1.a). Bu yapı, karbon atomunun hibritleşme durumlarına göre farklı geometrik ve elektronik yapılar oluşturmasını sağlar [17]. Karbonun bu farklı yapıları, allotroplar olarak adlandırılır ve genellikle  $sp$ ,  $sp^2$  veya  $sp^3$  hibritleşmiş karbon atomlarından oluşan geniş ağ yapılarından meydana gelir (Şekil 2.2). Her bir allotrop, yapısal farklarına bağlı olarak oldukça farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergiler [30–32]. Örneğin, elmasta her C atomu  $sp^3$  hibritleşmiş olup, C–C–C bağ açısı  $109,5^\circ$ , C–C bağ uzunluğu ise  $1,54 \text{ \AA}$ 'dır, bu atomlar, temel tetrahedral birimler oluşturarak kübik bir birim hücreye sahip yapılar meydana getirir. Elmas bilinen en sert madde olarak kabul edilirken, grafit ise en yumuşak malzemelerden biridir ve etkili bir katı yağlayıcı olarak işlev görür [17].



Şekil 2.1: a) Karbonun dış elektronların enerji seviyeleri b)  $sp^2$  hibritlerinin oluşumu c)  $sp^2$  hibritleşmesiyle oluşan sigma bağı ve pi bağı [17].

Grafit kristal yapısı, grafen tabakalarını içerir ve bu yapıda tabakalar içindeki güçlü grafen bağları ile tabakalar arasındaki zayıf bağlar bulunur. Tabakalar arasındaki bu zayıf bağlar Van der Waals etkileşiminden kaynaklanır. (Tabakalar arasındaki mesafe

0,34 nm olup, bir tabakada en yakın komşular arasındaki mesafeden ( $a_c-c=0,142$  nm) daha fazladır) [33].  $sp^2$  hibritleşmiş karbon atomları, grafen yapısında iki boyutlu bir bal peteği (hexagonal) düzen oluşturur (Şekil 2.1.b). Her bir karbon atomunda dört orbital bulunur: üçü hibritleşmiş  $sp^2$  orbitalidir (s,  $p_x$  ve  $p_y$ ), biri ise hibritleşmemiş  $p_z$  orbitalidir. Karbon atomları,  $sp^2$  hibrit orbitalleriyle komşu karbonlarla güçlü kovalent  $\sigma$  (sigma) bağları kurar. Hibritleşmemiş  $p_z$  orbitali ise, komşu karbon atomlarının  $p_z$  orbitaliyle örtüşerek  $\pi$  (pi) bağı oluşturur (Şekil 2.1.c) [34]. Bu  $\sigma$  bağları, elmas yapısındaki  $sp^3$  hibritleşmiş karbon-karbon bağlarından bile daha güçlüdür. Bu güçlü bağ yapısı, grafene olağanüstü mekanik özellikler kazandırır. Örneğin, tek katmanlı grafen yaklaşık 1 TPa'lık Young modülüne ve 130.5 GPa'lık içsel çekme dayanımına sahiptir. Tek katmanlı grafende, iletim bandı ve değerlik bandı sıfır bant aralığına sahiptir, bu durum, serbest hareket eden elektronlara izin veren yarı dolu  $\pi$  bandı sayesinde oluşur. Ayrıca,  $\pi$  bağları, çift katmanlı ve çok katmanlı grafenlerdeki komşu grafen katmanları arasında zayıf Van der Waals etkileşimleri sağlar [35].



Şekil 2.2: Karbon allotroplarının farklı nanoformları [36].

Grafen, yapısına göre genellikle üç gruba ayrılır: tek katmanlı (monolayer), çift katmanlı (bilayer) ve birkaç katmanlı (genellikle 10 katmandan az). Tek katmanlı

grafen, katmanlaşmadan dolayı düz bir yapıda değil, dalgalı bir formda bulunabilir. Birkaç katmanlı grafende ise katmanlar farklı şekillerde üst üste dizilebilir. Bu dizilim türleri arasında en yaygın olanı Bernal (ABAB) yığılmasıdır. Bunun dışında rombohedral (ABCABC) ve daha nadir görülen AAA yığılma düzenleri de mümkündür. Turbostratic grafen ise, yığılma sırası olmayan ve daha büyük katmanlar arası mesafeye sahip 2D grafeni tanımlar. Turbostratic grafenin katmanlar arası mesafesi (3.42 Å), kristal grafenin katmanlar arası mesafesinden (3.35 Å) daha büyüktür. **Şekil 2.3'**te grafenin kafes yapısı verilmiştir. Birim hücre, biri A kafesine, diğeri B kafesine ait olan iki atom içerir ve gri renkle gölgelenmiştir. Kafes vektörleri aşağıdaki gibidir [33, 37, 38]:

$$\vec{a}_{1,2} = \frac{a}{2}(3, \mp\sqrt{3}) \quad (2.1)$$

İki boyutlu grafit kafes vektörü ve rotorları aşağıdaki gibi ilişkilidir:

$$|\vec{a}_{1,2}| = \sqrt{3}a \approx 2/64 \quad (2.2)$$

**Şekil 2.3.a)**'da gösterildiği gibi, en yakın komşulara ait üç vektör aşağıdaki gibidir:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \vec{\delta}_3 = -a(1,0) \quad (2.3)$$

Birinci Brillouin bölgesindeki ters uzay, **Şekil 2.3.b)**'de gösterildiği gibi altıgen bir yapıya sahiptir. Ters kafesin temel vektörleri aşağıdaki gibidir:

$$\vec{b}_{1,2} = \frac{2\pi}{3a}(1, \mp\sqrt{3}) \quad (2.4)$$

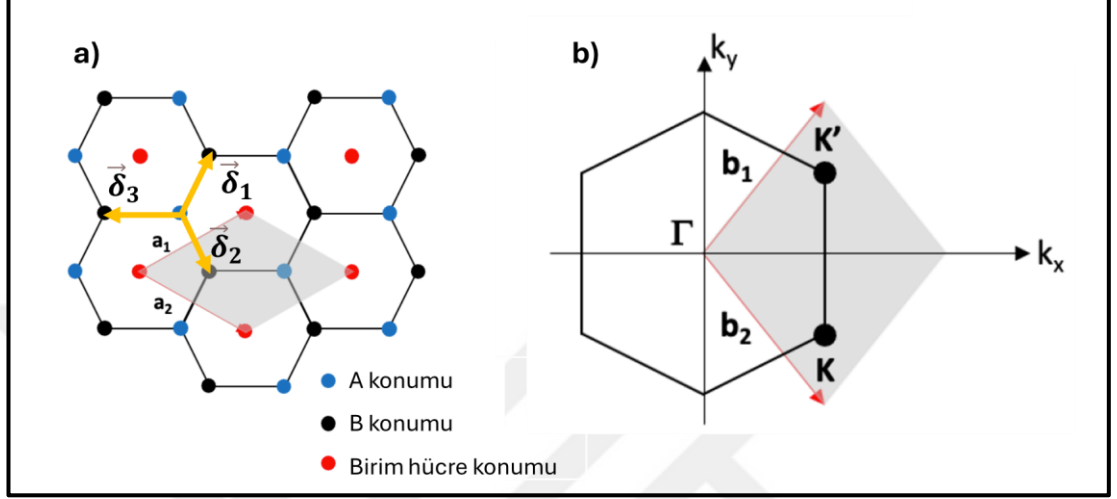
Görüldüğü gibi, altıgen ters kafeste bulunan vektörler, gerçek kafesteki vektörlere kıyasla 90° döndürülmüştür. İki boyutlu kafes yapılarında yaygın olarak kullanılan bir yöntemle, ters kafesin temel vektörleri şu adımlarla elde edilir:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{z}}{A} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \hat{z}}{A} \quad (2.5)$$

Gerçek uzaydaki birim hücrenin alanı A'dır. **Şekil 2.3.b)**'deki k ve k' olarak gösterilen iki özel nokta, Dirac noktaları olarak bilinir. Bu altıgenin diğer noktaları, buldukları

konuma göre bu iki noktadan birine karşılık gelir. Momentum uzayındaki Dirac noktalarının konumları şu şekildedir:

$$\vec{K} = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{\mp 2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (2.6)$$



**Şekil 2.3:** a) Grafenin kafes yapısı. b) Grafenin ters uzay kafes yapısı (Wigner-Seitz hücresi gri renkle gösterilmiştir) [33].

Grafen, olağanüstü elektriksel, mekanik ve termal özellikleriyle modern bilim ve teknoloji dünyasında devrim yaratmış bir nanomalzeme olarak görülmektedir. Yalnızca bir atom kalınlığındaki bu iki boyutlu karbon tabakası, sıfır bant aralığına sahip olması sayesinde yarı metal davranışı sergiler ve yüksek hareketlilikteki elektron taşıma kapasitesi ile dikkat çeker. Grafen, çelikten yaklaşık 200 kat daha güçlüdür. Bu, karbon-karbon bağlarının mükemmel yapısından kaynaklanır. Bilinen tüm malzemeler arasında en yüksek termal iletkenliklerden birine sahiptir. Görünür ışığın yaklaşık %97'sini geçirir, yani optik olarak saydamdır [39].

## 2.2. Grafenin Özellikleri

### 2.2.1. Elektriksel Özellikler

Grafende birim hücre başına iki atom bulunur, bu da Brillouin bölgesindeki iki 'konik' noktayı (K ve K') oluşturur ve burada bant geçişi meydana gelir. Bu bölgelerde, valans ve iletim bantları birbirine dokunur, yani band boşluğu (band gap) yoktur. Bu, grafenin

düşük enerji seviyelerinde doğrusal bir band yapısına sahip olduğu anlamına gelir (Şekil 2.4). Fermi seviyesine yakın elektronik durumlar, bu iki yüksek simetriye sahip K ve K' noktası için etkili bir Hamiltonyen ile bağımsız olarak tanımlanabilir. Sırasıyla,  $H_K$  ve  $H_{K'}$  şu şekildedir:

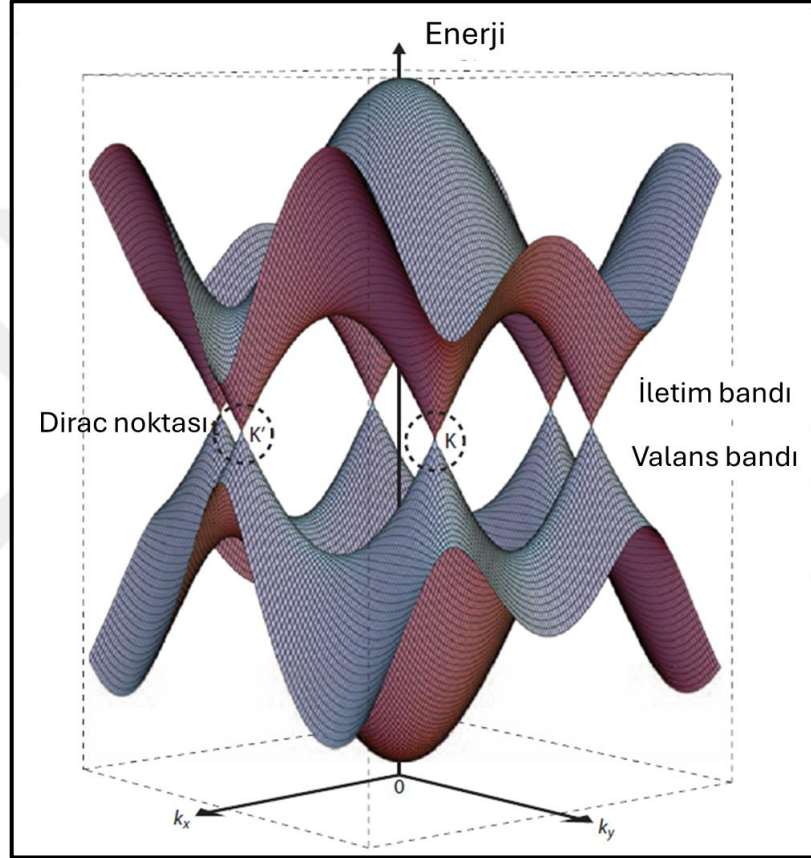
$$H_K = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$H_{K'} = -\hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x + ik_y \\ k_x - ik_y & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Her iki Hamiltonyen de  $\varphi = (\varphi_A, \varphi_B)T$  üzerinde işlem yapar, burada  $\varphi_A$  ve  $\varphi_B$ , A ve B alt kafeslerindeki elektron/boşluk Bloch dalga fonksiyonu bileşenleridir. Bu iki bileşenli dalga fonksiyonu, kuantum elektrodinamiğindeki spinör dalga fonksiyonlarına benzer [40]. Bu, grafenin yapısında 'pseudospin' adı verilen ekstra bir serbestlik derecesi yaratır. Bu durum, grafenin K ve K' noktaları etrafında düşük enerji seviyelerinde doğrusal bir enerji band yapısı oluşturur ve enerji şu şekilde ifade edilebilir:  $E = \pm k$ . Bu, grafende taşıyıcıların sıfır kütleli olduğunu ve hızlarının enerjiye bağlı olmadığını gösterir. Taşıyıcıların bu sabit hızı, Fermi hızı olarak adlandırılır ve yaklaşık olarak  $10^6$  m/s (ışık hızının yaklaşık 1/300'ü) değerindedir. Bu özellik, grafenin elektriksel iletim özelliklerini özel kılar, çünkü taşıyıcılar fotonlar gibi hareket eder. Özellikle, boşluksuz grafen, elektrik alanı etkisiyle hem pozitif hem de negatif taşıyıcıları aynı anda taşıyabilir ve deneysel olarak oda sıcaklığında çok yüksek hareketlilik gösterir. Ayrıca, grafene elektronlar veya boşluklar (hole) eklenerek yük yoğunluğu ayarlanabilir ve bu yoğunluk  $10^{13}$  cm<sup>2</sup>'ye kadar çıkabilir [41].

Klein tünelleme, grafen gibi Dirac fermiyonlarının özelliklerinden biridir ve kuantum mekaniği çerçevesinde gözlemlenen bir fenomendir. Bu etki, elektriğin, klasik fizik kurallarına aykırı bir şekilde, engelleri aşarak geçebilmesini sağlar. Grafende, elektronlar ve boşluklar (hole) sıfır kütleli Dirac fermiyonları gibi davranır, bu da onların ışık hızına yakın hızlarda hareket etmelerine olanak tanır. Klein tünelleme etkisi, elektronların bir potansiyel engeli (örneğin bir bariyer) aşabilmesi ve bu engelin ötesine geçebilmesidir, özellikle de engelin yüksekliği ve genişliği, klasik fizik kuralları altında aşılabilir olmamalıdır. Ancak grafende, enerjisi Fermi seviyesinin üzerinde olan veya altındaki elektronlar bu potansiyel engelleri tünelleyebilirler. Bu davranış, klasik parçacıklardan beklenenin tersine, grafenin yüksek hızda, neredeyse

ışık hızında hareket eden, enerjiye bağımsız bir Fermi hızıyla (yaklaşık  $10^6$  m/s) hareket eden yük taşıyıcılarına sahip olmasının bir sonucudur. Klein tünelleme, grafenin elektriksel iletkenliğini ve diğer kuantum özelliklerini etkileyen önemli bir fenomendir. Özellikle, grafende büyük bir potansiyel engel bile olsa, taşıyıcılar (elektronlar ve boşluklar) bu engelleri aşabilir ve bu da grafenin çok yüksek elektriksel iletkenlik göstermesine yol açar [31].



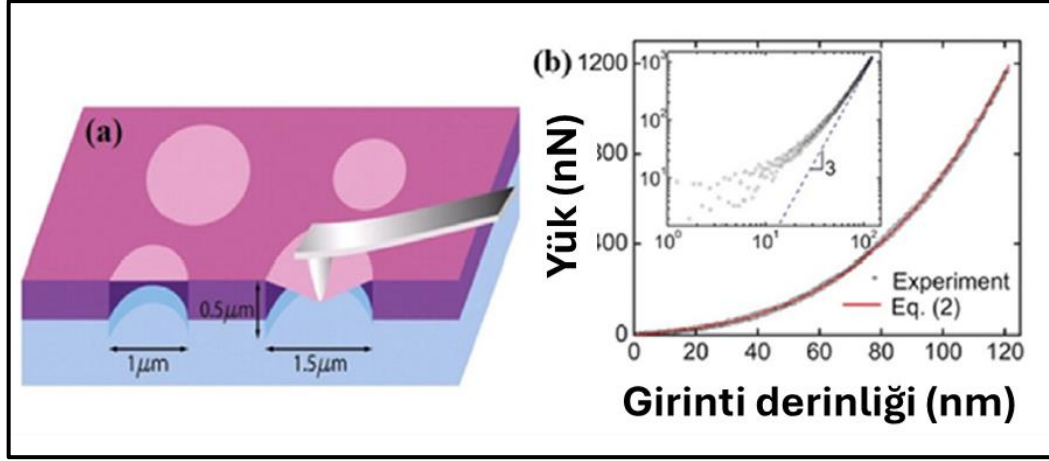
**Şekil 2.4:** Grafende Fermi seviyesine yakın enerji bantları. (İletim ve valans bantları, K ve K' noktalarında kesişir.) [42]

Mayorov ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, iki altıgen bor nitrit (hBN) kristali arasına yerleştirilen grafenin oda sıcaklığında balistik taşıma özelliğini incelemişlerdir. Grafenin elektronik kalitesini artırmak, özellikle yük taşıyıcı hareketliliği ( $\mu$ ) ile ölçülen performansı geliştirmek, yeni fenomenlerin ve uygulamaların keşfi açısından kritik öneme sahiptir. Geleneksel olarak SiO<sub>2</sub> yüzeyine yerleştirilen grafen, genellikle  $\mu \sim 10.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  hareketliliğine sahiptir ve bu, yaklaşık 100 nm'lik bir serbest yol uzunluğuna ( $l$ ) karşılık gelir. Ancak, dışsal saçılma etkileri ortadan kaldırıldığında, hareketlilik oda sıcaklığında  $\sim 200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'e kadar çıkabilir. Askıya alınmış

grafen (suspended graphene) cihazları bu yüksek hareketliliği göstermekle birlikte, kırılma yapıları ve çevresel faktörlere duyarlılıkları nedeniyle sınırlamalara sahiptir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için, araştırmacılar grafeni iki hekzagonal bor nitrid (hBN) tabakası arasına kapsüllendiği bir yapı kullandı. hBN, atomik düzeyde pürüzsüz ve inert bir yüzey sağlayarak, düşük taşıyıcı konsantrasyonlarında ( $n \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) oda sıcaklığında  $\mu \sim 100.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  hareketliliğe ulaşılmasını sağladı. Çalışma, 1  $\mu\text{m}$ 'yi aşan mesafelerde balistik taşıma gösterdi ve yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarında ( $n \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) ve düşük sıcaklıklarda hareketliliğin  $\mu \sim 500.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'ye ulaştığını ortaya koydu [43].

### 2.2.2. Mekanik Özellikler

Grafenin stabil  $sp^2$  bağları, altıgen bir kafes oluşturur ve çeşitli düzlem içi deformasyonları sınırlandırarak etkileyici mekanik özellikler sergiler. Ayrıca, grafenin olağanüstü elastik özellikleri vardır, grafenin dayanıklılığı, elastikiyeti ve içsel gerilmesi hem teorik modelleme hem de laboratuvar tabanlı deneylerle ölçülmüştür. Lee ve arkadaşları, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve nano-indentasyon yöntemi kullanarak, tek katmanlı (monolayer) grafenin elastik özelliklerini ve içsel kırılma mukavemetini kuvvet-yer değiştirme tepkisini analiz ederek incelemiştir (Şekil 2.5) [44]. Araştırmacılar, grafeni şimdiye kadar ölçülmüş en güçlü malzeme olarak tanımlamış ve atomik düzeyde kusursuz nanoskopik malzemelerin, doğrusal rejimi aşan deformasyon seviyelerine kadar mekanik testlerden geçirilebileceğini ortaya koymuşlardır. Tek katmanlı grafen için  $E = 340 \pm 50 \text{ N/m}$  ve  $D = -690 \pm 120 \text{ N/m}$  bulunmuştur. Lee ve arkadaşlarına göre, grafenin kalınlığı 0.335 nm olarak alındığında, Young modülü (E)  $1.0 \pm 0.1 \text{ TPa}$  (grafit ile benzer) ve üçüncü dereceden elastik sertlik (D)  $-2.0 \pm 0.4 \text{ TPa}$ , içsel gerilme ise  $\sigma = 130 \pm 10 \text{ GPa}$  olarak hesaplanmıştır ve bu değerlerin gerilme oranı  $\sigma = 0.25$ 'te ölçülmüştür. Kırılma mukavemeti, 42 N/m olarak ölçülmüş ve bu, kusursuz bir grafen tabakasının içsel mukavemetini temsil etmektedir [17]. Aynı kalınlıkta hayali bir çelik filmi, 2D kırılma dayanımını 0.084–0.40 N/m olarak verir, bu da kusursuz grafenin, en güçlü çelikten 100 kat daha sağlam olduğunu ve en güçlü malzeme olarak kabul edilebileceğini kanıtlamaktadır [45]. Elde edilen bulgular, grafenin atomik düzeyde deformasyona dayanabilen üstün mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [17].

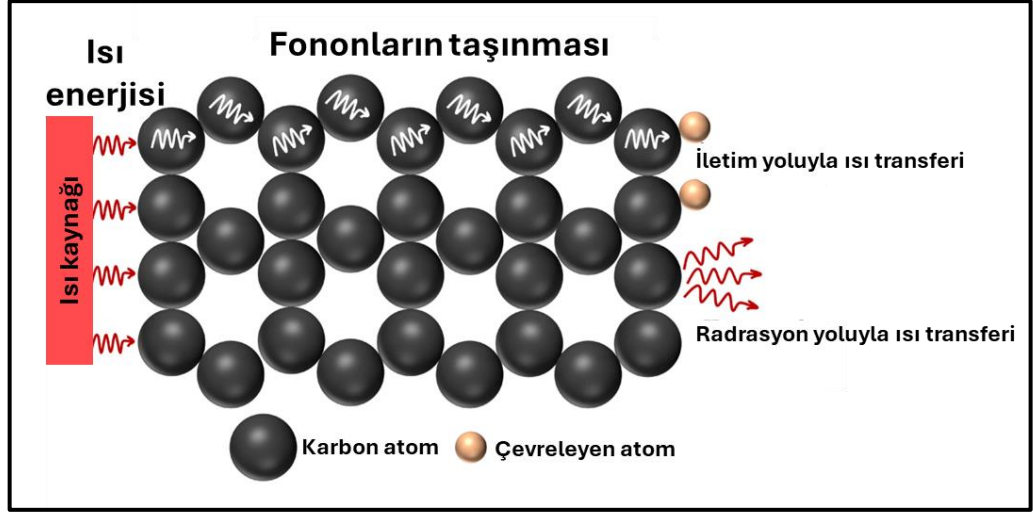


**Şekil 2.5:** (a) Tek katmanlı bir grafende nano girinti kurulumunun şematik gösterimi, (b) girinti derinliğine sahip yükleme eğrisi [17].

Başka bir çalışmada, Lee ve arkadaşları, sabitlenmiş dairesel grafen membranlarına basınç farkı uygulamışlardır. Raman G-pik kayması kullanarak grafen membranlarındaki gerilmeyi ölçmüşler ve ölçülen gerilmeyi sayısal simülasyon ile karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak, tek ve çift katmanlı grafenin tahmini Young modülü değerleri sırasıyla  $2,4 \pm 0,4$  ve  $2,0 \pm 0,5$  TPa olarak bildirmişlerdir [46].

### 2.2.3. Termal Özellikler

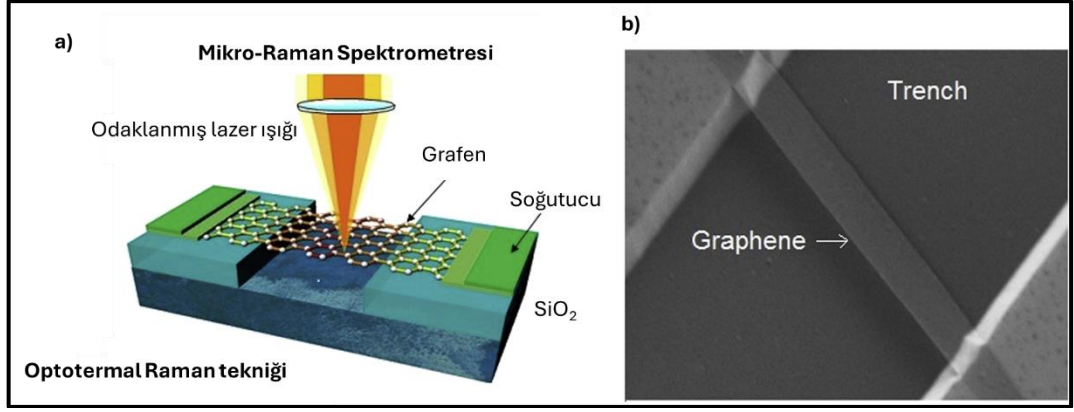
Elektriksel olarak iletken katı malzemelerde, ısı serbest elektronlar tarafından taşınırken, yalıtkan malzemelerde kafes titreşimleri (fononlar) baskındır. Yarı metalik davranışı sayesinde, grafenin ısı iletimi hem elektronlar hem de fononlar ile sağlanır, ancak grafenin birincil ısı taşıyıcıları fononlardır. Grafen, yüksek sıcaklığa maruz kaldığında, karbon atomları ısı enerjisi kazanır ve ardışık atomik titreşimlere neden olur. Bu titreşimler, grafenin iyi düzenlenmiş yapısı sayesinde düz ısı dalgaları gibi komşu atomlara iletilir. Titreşim enerjisi, atomlar arasındaki güçlü  $sp^2$  hibritleşmiş kovalent bağlar boyunca sürekli olarak aktarılır ve sonunda grafenin karşı tarafına ulaşır. Daha sonra, ısı iletim veya radyasyon yoluyla çevreye taşınır (Şekil 2.6). Grafendeki ısı iletkenlik mekanizması, yüksek kristal yapıya sahip malzemelere oldukça benzer bir yapı sergiler [47].



**Şekil 2.6:** Kusursuz tek katmanlı grafendeki termal iletim mekanizmasının şematik gösterimi [47].

2008 yılında, Kaliforniya Üniversitesi'nde yapılan bir çalışmada, grafenin, karbon nanotüplerinkini (CNT) bile aşabilen son derece yüksek bir içsel ısıl iletkenliğe (K) sahip olduğu keşfedilmiştir. Bu durum teorik çalışmalarla da doğrulanmıştır. Çok katmanlı grafen (MLG – multilayer graphene) mükemmel termal özelliklerini korur. Grafit, MLG'nin  $n \rightarrow \infty$  olduğu 3D hacimli sınırı olup, oda sıcaklığında (RT) yaklaşık  $K_i \approx 2000 \text{ W/mK}$  ile hala olağanüstü bir ısı iletkenidir. Karşılaştırma yapmak gerekirse, gümüş için  $K_i \approx 430 \text{ W/mK}$  iken, termal arayüz malzemelerinde (TIM) kullanılan gümüş nanoparçacıklar için bu değer çok daha düşüktür [48, 49].

Grafenin ısıl iletkenliğine dair ilk deneysel çalışmalar, Raman spektroskopisine dayanan özgün bir temassız optotermal teknik kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7). Raman G tepe noktasının sıcaklığa bağlı kayması dikkate alınarak, geniş alanlı asılı grafen parçacıkları için sıcaklık profilleri belirlenmiştir. Sıcaklık profilleri ve parçacıkların gerçek boyut ve şekli dikkate alınarak sayısal simülasyonlarla ısıl iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Bu çalışmalar, grafenin oda sıcaklığına yakın  $K > 3000 \text{ W/mK}$  seviyelerinde çok yüksek bir ısıl iletkenlik sergilediğini ortaya koymuştur. Ölçümler, grafitten elde edilen geniş yüzeyli, serbest duran (asılı) grafen katmanları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Optotermal tekniğin geliştirilmesi, grafen üzerinde ısıl ölçümleri gerçekleştirmek için önemli bir araç olmuştur [48].



**Şekil 2.7:** a) Grafenin termal iletkenliğinin ilk ölçümleri için kullanılan optothermal Raman tekniğinin gösterimi. b) Optothermal ölçümler için Si/SiO<sub>2</sub> altlığında 3-µm'lik hendek boyunca asılı duran çift katmanlı grafen şeridinin SEM görüntüsü [49].

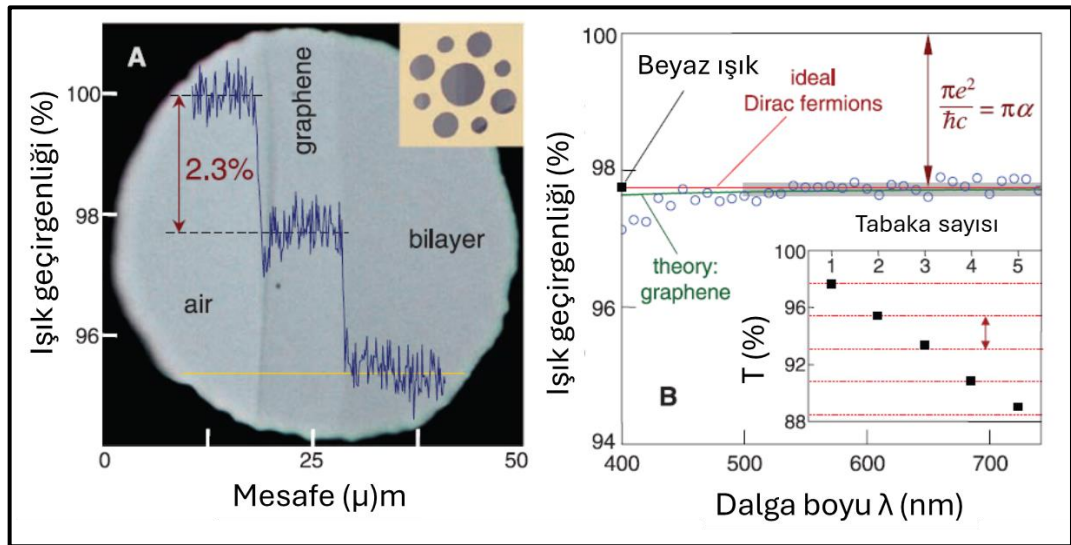
Optothermal teknikte,  $\Delta P$  ısıtma gücü, iki uçtan ısı alıcılarına bağlanan asılı grafen katmanına odaklanan lazer ışığıyla sağlanır. Dağıtılan güce ( $\Delta P$ ) karşılık gelen sıcaklık artışı ( $\Delta T$ ), Raman spektrometresi ile belirlenir. Grafenin Raman spektrumundaki G tepe noktası, sıcaklığa ( $T$ ) bağlıdır. G tepe noktasının spektral konumunun sıcaklıkla kalibrasyonu, örnek sıcaklığı değiştirilerek ve yerel ısınmayı önlemek için düşük lazer gücü kullanılarak gerçekleştirilir. Isıl iletkenlik ölçümleri sırasında, asılı grafen katmanı artan lazer gücüyle ısıtılır. Grafendeki yerel sıcaklık artışı  $\Delta T = \Delta \omega_G / \phi_G$  olarak ölçülür, burada  $\phi_G$ , ilgili sıcaklık aralığındaki Raman G tepe noktasının sıcaklık katsayısıdır [48].

#### 2.2.4. Optik Özellikler

Elektronik özelliklere benzer şekilde, grafenin optik özellikleri de iki boyutlu, tek atom kalınlığındaki bal peteği karbon kafesiyle güçlü bir şekilde ilişkilidir. En dikkat çekici özelliklerinden biri, görünür ışık spektrumu boyunca yaklaşık %2,3 oranında sabit bir ışık absorpsiyonu göstermesidir. Bu oran, doğrudan grafenin temel fiziksel özellikleriyle bağlantılıdır ve elektromanyetik etkileşimlerin gücünü tanımlayan ince yapı sabiti ( $\alpha$ ), ile açıklanır. Burada  $e$ , elektron yükü,  $\hbar$ , Dirac sabiti ve  $c$ , ışık hızıdır [50].

Nair ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma, grafenin optik absorpsiyonunun ince yapı sabiti ( $\alpha \approx 1/137$ ) ile bağlantılı olduğunu hem teorik hem de deneysel olarak ortaya koymuştur. Çalışma, grafenin tek atom kalınlığında olmasına rağmen ışığı yaklaşık

%2,3 oranında soğurduğu (absorbance) ve bu özelliğin ince yapı sabiti ile ilişkilendirildiğini göstermektedir. Bu özellik, grafenin benzersiz optik özelliklerinin kuantum elektrodinamiği ilkeleriyle açıklanabileceğini vurgulamaktadır. İnce yapı sabiti, elektromanyetik etkileşimlerin gücünü belirleyen temel bir fiziksel sabit olup, bu durum grafenin optik absorpsiyon oranını son derece kesin bir şekilde açıklar. **Şekil 2.8.a)**'da, beyaz ışıkta iletilen bir numunede, kısmen süspanse edilmiş grafenle kaplı bir açıklığın gösterildiği ve farklı alanların opaklıklarının karşılaştırılabildiği bir görüntü yer almaktadır. Görüntü boyunca yapılan çizgi taraması, gözlemlenen ışık yoğunluğundaki değişiklikleri niteliksel olarak göstermektedir. Daha ileri ölçümler, grafenin opaklığını  $\%2,3 \pm 0,1$  ve ihmal edilebilir yansıtma oranını ( $<\%0,1$ ) vermektedir. Ayrıca, optik spektroskopi, malzemenin opaklığının dalga boyuna ( $\lambda$ ) bağlı olarak pratikte değişmediğini göstermektedir (**Şekil 2.8.b**). Opaklığın, membranların kalınlığı ile arttığı ve her bir grafen katmanının ekstra  $\%2,3$  opaklık eklediği bulunmuştur (**Şekil 2.8.b** iç grafik). Ölçümler ayrıca, görünür frekans aralığında evrensel bir dinamik iletkenlik değeri olan  $G=(1,01\pm0,04)e^2/4\hbar$  denklemini sağlamaktadır, bu, ideal Dirac fermiyonları için beklenen bir davranıştır. Bu bulgular, grafenin optik özelliklerinin kuantum elektrodinamiği ile uyumlu olduğunu ve grafenin, ideal Dirac fermiyonları için beklenen bir davranış sergileyerek görünür frekans aralığında evrensel bir dinamik iletkenlik değeri sağladığını ortaya koymaktadır [18].



**Şekil 2.8:** a) 50 mm'lik bir açıklığın grafen ve çift katmanlı grafenle kısmen kaplanmış görüntüsü, b) Tek katmanlı grafenin iletim spektrumu [18].

Grafenin bir diğeri ilginç optik özelliği, kolloidal grafen kuantum noktalarıdır (QD'ler). Bu grafen QD'leri mavi veya yeşil ışınım yapabilir ve aynı zamanda, "bulk heterojunction" fotovoltajik hücrelerinde etkili bir yük taşıyıcı ayırıcı olarak kullanılabilir. Grafen QD'lerinin fotolüminesansı, atomik doping ile ayarlanabilir. Örneğin, elektrokimyasal yöntemle elde edilen ve %4.3 azot (N)/karbon (C) atomik oranına sahip azot-doplu kolloidal grafen QD'leri, doplanmamış olanlardan farklı olarak güçlü bir mavi fotolüminesan özellik göstermektedir. Bu özellikleri sayesinde, grafen QD'leri, ileri optik ve optoelektronik uygulamalar için esnek ve çok yönlü bir imkan sağlayabilir [50].

### 2.3. Grafen ve Türevlerinin Üretim Yöntemleri

Grafenin keşfiyle birlikte hem yüksek kaliteli hem de büyük ölçekli üretimi mümkün kılacak bir yöntem geliştirilmesi, en önemli zorluklardan biri olarak öne çıkmıştır. Grafenin çeşitli endüstrilerde geniş çapta kullanılabilmesi, üretim süreçlerinin ölçeklenebilirliği ve maliyet etkinliği ile doğrudan ilişkilidir. Ancak, mevcut üretim yöntemlerinin kısıtlılığı, grafenin üstün özelliklerine rağmen, büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarını sınırlamaktadır.

Bugüne kadar grafen üretimi için birçok yöntem geliştirilmiş olup, bu yöntemler genel olarak aşağıdan yukarıya (bottom-up) ve yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşımlar olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Aşağıdan yukarıya yöntemler, moleküler yapı taşlarının kimyasal reaksiyonlarıyla kovalent bağlı iki boyutlu ağlar oluşturulmasını içerir ve genellikle kimyasal buhar biriktirme (CVD), epitaksiyel büyüme ve Lazerle indüklenmiş grafen (LIG) gibi teknikler kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yöntemler, düşük kusur yoğunluğuna sahip yüksek kaliteli grafen üretiminde başarılı sonuçlar vermektedir. Ancak, yüksek maliyet ve sınırlı ölçeklenebilirlik gibi dezavantajlar, bu yöntemlerin geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için uygunluğunu kısıtlamaktadır.

Yukarıdan aşağıya yöntemler, grafitin tabakalarına ayrılması yoluyla grafen elde edilmesini hedefler. Genellikle, mekanik olarak tabakalarına ayrılması, kimyasal olarak tabakalarına ayrılması (grafen oksit üretimi ve daha sonra indirgeme) veya elektrokimyasal olarak tabakalarına ayrılması gibi teknikleri içerir. Bu yöntemler, düşük maliyetli olmaları ve geniş ölçekli üretim potansiyelleri nedeniyle endüstriyel uygulamalar açısından umut vadetmektedir. Ancak, bu tekniklerle üretilen grafen

genellikle daha fazla kusur içerir ve belirli uygulamalar için optimize edilmesi gerekebilir.

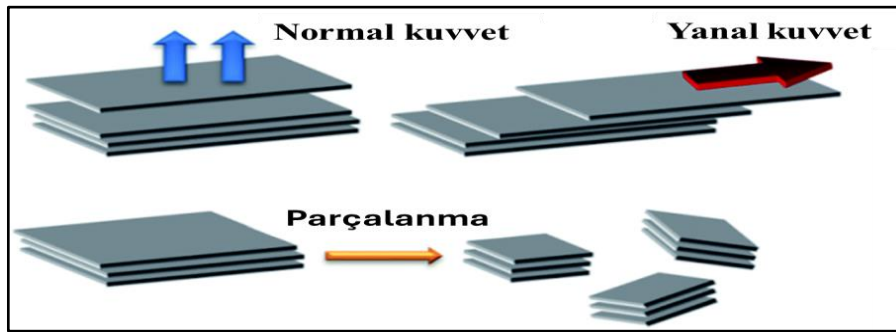
Sonuç olarak, grafen üretiminde yüksek kalite, düşük maliyet ve ölçeklenebilirlik arasında bir denge kurmak, bu yenilikçi malzemenin endüstriyel potansiyelini tam anlamıyla ortaya çıkarabilmek için kritik bir gerekliliktir [51, 52].

### 2.3.1. Yukarıdan Aşağıya (Top-Down) Yaklaşımlar

#### 2.3.1.1 Mekanik Olarak Tabakalara Ayrılma

Mekanik olarak tabakalara ayırma, yüksek kaliteli grafen üretimi için etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde, grafen katmanları toplu grafitten ayrılır. Uygulanan mekanik kuvvetler, toplu grafen yapısındaki komşu katmanlar arasındaki Van der Waals çekim kuvvetini yenmek için kullanılır. Mekanik tabakalara ayırma sürecinde genellikle iki tür kuvvet uygulanır: normal kuvvet ve yanal kuvvet (Şekil 2.9).

- Normal kuvvet, Scotch bandı kullanılarak Van der Waals kuvvet bariyerini kırıp grafen katmanlarını ayırmak için uygulanabilir.
- Yanal kuvvet ise grafitin uzunlamasına kendinden yağlama özelliği nedeniyle grafit katmanları arasındaki göreceli hareketi artırır [52, 53].



**Şekil 2.9:** Grafiti grafen pullarına mekanik olarak ayırmak için kullanılan iki tür kuvvet ve bu işlemi destekleyen parçalanma süreci.

Bu iki mekanik yaklaşımı birleştirerek, yüksek kaliteli grafen üretiminde hassas bir soyma işlemi gerçekleştirilebilir. Araştırmacılar, tabakalı bileşiklerden ince numuneler elde etmek için mikromekanik ayrıştırma yöntemlerini uzun süredir kullanmaktadır. Bu alandaki öncü çalışma, 1999 yılında Lu ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. Ekip, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ucunu kullanarak, plazma aşındırma yoluyla

yüksek yönlendirilmiş pirolitik grafit (HOPG) yüzeyinin reaktif iyon aşındırmasıyla yaklaşık 600 katmana eşdeğer olan 200 nm kalınlığında grafit tabakaları üretmiştir [54]. Novoselov ve ekibi ise 1 mm kalınlığındaki HOPG gibi bir grafit kaynağından Scotch bandı yardımıyla tek katmanlı grafen (kalınlık <10 nm) üretmeyi başarmışlardır. Bu yöntem, grafen tabakalarının HOPG yüzeyinden ayrıştırılmasını amaçlamaktadır. Süreç, Scotch bant gibi bir yapışkan malzemesinin HOPG yüzeyine uygulanmasıyla başlar ve yüzeye uygulanan normal kuvvet sayesinde tabakaların inceltilmesi sağlanır. Bu işlem, dikkatlice tekrarlandığında, grafit tabakası giderek incelererek tek katmanlı grafene dönüşür. [55]. 2010 yılında Fizik Nobel Ödülü'ne layık görülen bu yöntem, yüksek kaliteli ve geniş alanlı grafen pullarının üretimine olanak sağlamıştır. Bu teknikle elde edilen örnekler, grafenin benzersiz elektriksel, mekanik ve optik özellikleri gibi bir dizi olağanüstü özelliğin keşfedilmesine katkı sağlamıştır. Ancak, söz konusu yöntem yüksek iş gücü ve uzun süreli işlemler gerektirmekte olup, bu durum endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğini sınırlamaktadır. Bu nedenle, yöntem daha çok laboratuvar ölçeğinde yapılan araştırmalarla sınırlı kalmıştır [52].

Mekanik ayrıştırma yöntemi bu iki yöntem dışında, sonikasyon [56], ıslak [57] ve kuru [58] bilyalı öğütme ile akışkan dinamiği [59] gibi yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Grafitin sonikasyon destekli sıvı fazda tabakalara ayrılması, grafenin büyük ölçekli üretimini mümkün kılmıştır. Hernandez ve ekibi tarafından yapılan çalışmada, grafit tozu organik çözücüler (örneğin, N-metil-pirolidon) içinde dağıtılmış ve ardından sonikasyon ve santrifüj işlemleri uygulanmıştır. Bu süreç sonunda 0,01 mg/ml konsantrasyona sahip grafen dispersiyonları elde edilmiştir. Bu işlem, grafenin tabakalarına ayrılması için gereken enerjinin, yüzey enerjileri grafene uyumlu olan çözücüler ile dengelenmesi sayesinde mümkündür [56]. Bu yöntem, grafenin düşük maliyetli ve büyük ölçekli üretimi için yeni bir perspektif sunmaktadır. Ancak, yöntemin en önemli dezavantajı, elde edilen grafen konsantrasyonunun oldukça düşük olmasıdır (yaklaşık 0.01 mg/ml), bu da pratik uygulamalardan uzaktır [52].

Sonikasyon temelli tabakalarına ayırma yönteminin normal kuvvet etkisine dayalı olmasının yanı sıra, grafitin yatay olarak ayrışmasını sağlamak için kayma kuvveti de kullanılabilir. Bunun bir örneği, toz üretim endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan bilyalı öğütmedir [57, 58]. Bu yöntem, grafen tabakalarını büyük boyutlarda ayırmak için etkili bir yol sunar. İki ana etken bu süreci yönetir: biri kayma kuvveti, diğeri ise bilyelerin yuvarlanma hareketleri sırasında uyguladığı çarpma

darbeleridir. Kayma kuvveti, grafen pullarının büyük boyutlarda ayrılmasını sağlarken, çarpma darbeleri büyük pulların küçülmesine ve kristalin yapının bozulmasına yol açabilir. Bu nedenle, kaliteli ve büyük boyutlu grafen üretimi için kayma kuvvetinin ön planda tutulması ve darbe etkisinin minimize edilmesi önemlidir [52]. Bu yöntemlerin dışında, grafen ve benzeri malzemeler, akışkan dinamiği yöntemi kullanılarak üretilmektedir. Bu yöntem, grafit, bor nitrür (BN), molibden disülfür (MoS<sub>2</sub>) ve tungsten disülfür (WS<sub>2</sub>) gibi katmanlı malzemelerin sıvı ortamda hareket etmesini sağlar ve katmanlı malzemeleri tek katmanlı veya birkaç katmanlı nano tabakalara indirger [59]. Akışkan dinamiği yöntemi, grafen üretimi için umut verici bir keşif olarak ortaya çıkmıştır. Ancak, bu teknoloji endüstriyel ölçekte uygulanmadan önce daha fazla detaylı çalışma gerektirmektedir. Yüksek kayma mikserlerinde yoğun kaviteasyon nedeniyle kusurlar oluşabilir, bu nedenle akışkan dinamiği tasarımının optimize edilmesi, kaviteasyon etkilerini minimize ederek verimli tabakalara ayırma sağlamak için önemlidir [52]. Bu yöntemlerin karşılaştırılması **Tablo 2.2**'de ayrıntılı olarak verilmektedir.

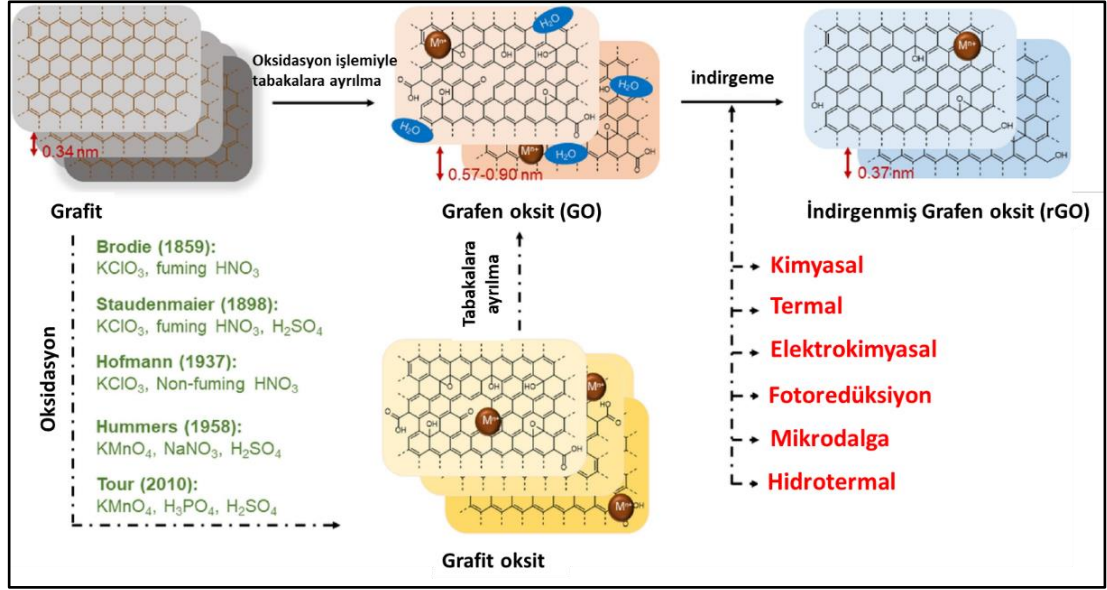
**Tablo 2.2.** Mekanik olarak tabakalara ayırma tekniklerinin karşılaştırılması

Mekanik Olarak Tabakalara Ayırma	Yöntem	Faydalar	Sınırlamalar	Kaynak
Grafen katmanlarının ayrılması	Mikromekanik ayırıştırma	Yüksek kaliteli ve geniş alanlı grafen üretimi	Zaman alıcı ve iş gücü gerektirici. Endüstriyel uygulamalar için ölçeklenmesi zor.	[54][55]
Grafitin sıvı fazda tabakalara ayırma	Sonikasyon	Tek katmanlı grafen üretiminin %28'i	Grafen konsantrasyonu son derece düşük (~ 0.01mg/ml)	[56]
Grafitin yanlamasına tabakalara ayırma	Islak bilyalı öğütme (Wet ball milling)	10 nm kalınlığında grafit pulları	Nispeten düşük eksfoliasyon derecesi	[57]
Grafit katmanlarının kayması	Kuru bilyalı öğütme (Dry ball milling)	Fonksiyonelleştirme ve eksfoliasyon birleşimi, kenar-karboksilatlı grafit taneleri (100-500 nm)	Öğütme ortamının çarpması nedeniyle grafenin temel düzeyinde kusurlar oluşur.	[58]
Kaviteasyonla yönlendirilen tekli grafen katmanlarının ayrılması	Akışkan dinamiği	Ortalama kalınlık ~0.9 nm, ortalama alan ~0.65 µm <sup>2</sup> olan grafen nanosheet'leri	Son derece ince grafen katmanları, toplu grafen uygulamalarını sınırlar ve kaviteasyon nedeniyle grafende hasara yol açar.	[59]

### 2.3.1.2 Kimyasal Olarak Tabakalara Ayrılma

Kimyasal yöntem, grafen sentezi için en uygun yöntemlerden biridir. Bu yöntem, grafiti ve grafit interkalasyon bileşimini modifiye ederek kolloidal bir süspansiyon oluşturur. Grafitin tabakalarına ayrılması üzerine yapılan kimyasal çalışmalar, ara katmanlama, kimyasal türevleme, termal genleşme, oksidasyon-redüksiyon, yüzey aktif maddelerin kullanımı veya bu yöntemlerin bir kombinasyonu üzerine odaklanmıştır. Bu yöntemler arasında en yaygın olanı, güçlü oksitleyici maddeler kullanılarak grafen oksit (GO) elde edilmesidir. Grafen oksit ilk kez 1859 yılında Brodie'nin grafitte potasyum klorat ekleyerek, 60 °C'de 4 gün boyunca dumanlı nitrik asit içinde bir grafit süspansiyonuyla gerçekleştirdiği deneylerle başlamıştır. Brodie'nin bu çalışması, grafen oksit üretimine yönelik ilk adım olarak kabul edilmekte ve bu yöntem, daha sonra yapılan diğer araştırmalara temel teşkil etmiştir. 1898'de Staudenmaier, bu protokole yoğun sülfürik asit, dumanlı nitrik asit ve reaksiyon süresi boyunca kloratın birden fazla dozda eklenmesini içeren bir iyileştirme yapmış, bu da süreci daha pratik hale getirmiştir. 1937'de Hofmann, yoğun nitrik asit, yoğun sülfürik asit ve KClO<sub>3</sub> kullanarak bir mekanizma önermiştir. [60–62]. 1958'de Hummers ve Offeman, GO üretimi için önemli bir yöntem geliştirdiler. Bu yöntem, grafit oksidin sentezinde kullanılan en yaygın ve etkili süreç haline gelmiştir. Hummers ve Offeman, grafiti güçlü oksitleyici ajanlarla (örneğin, potasyum permanganat ve sodyum nitrat) yoğun sülfürik asit içinde oksitleyerek grafen oksit elde ettiler. Bu yöntem, daha önceki yöntemlere göre daha verimli ve kontrol edilebilir sonuçlar sundu [63]. 2010 yılında Tour ve ekibi, Hummers yöntemini geliştirerek daha yüksek oksijen içeriğine sahip ve daha düzenli yapıda GO sentezlemeyi başarmıştır. Bu yöntem, NaNO<sub>3</sub> yerine fosforik asit (aşındırıcı ve dağıtıcı bir ajan olarak) kullanılmasıyla toksik gaz salınımını engellemiş ve düşük sıcaklıkta (50 °C) daha güvenli bir işlem sunmuştur. Tour'un yöntemi, yüksek oksidasyon derecesi, daha az defekt ve yüksek verimlilik sağlamıştır [64]. Bu yöntemlerin hepsi, yıllar içinde kullanılan farklı kimyasallar ve geliştirilen adımlar dışında birbirine oldukça benzerdir ve düşük üretim maliyetini korumak için 100 °C'nin altında bir sıcaklık gerektirir. Günümüzde Hummers yöntemi, hızlı ve güvenli olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Hummers yönteminin son zamanlarda geliştirilen modifiye versiyonu, NaNO<sub>3</sub> kullanımı ortadan kaldırılmıştır, bu da maliyetin düşmesini ve toksik gaz salınımının azalmasını sağlamıştır [65].

Grafen oksit (GO), oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle hidrofilik özellik gösterir ve çözücülerde iyi bir şekilde dağılabilir. Ancak, bu yapısal özellik, grafenin olağanüstü elektriksel iletkenlik ve mekanik özelliklerini sınırlayabilir. GO'nun çözünür olması, bazı uygulamalar için avantajlı olsa da, aynı zamanda grafenin dispersiyon yeteneğini kısıtlar. Grafenin, yaygın çözücülerde çözünmemesi, parçacıkların aglomere olmasını engellemek amacıyla bir enerji bariyerinin oluşturulmasını gerektirir. Bu bariyer, elektrostatik veya sterik itme yoluyla sağlanabilir ve bu amaçla grafen, kovalent veya kovalanter olmayan yöntemlerle fonksiyonelleştirilebilir [66–68]. GO, grafene çok benzeyen bir yapıya sahip olmasına rağmen, temel farkı oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığıdır. GO'nun basal düzlemleri, hidroksil (–OH) ve epoksit (C–O–C) gruplarıyla kaplanırken, kenarlarında ise karboksil (–COOH) ve karbonil (C=O) grupları bulunur (Lerf–Klinowski modeli) [69, 70]. Bu yapılar,  $sp^2$  bağlarının bozulmasına yol açarak GO'nun yalıtkan özellikler göstermesine neden olur. Bu nedenle GO, genellikle indirgenerek oksijen gruplarından arındırılır. İndirgeme işlemi, GO'nun  $sp^2$  bağlarını onararak daha az oksijen içeren ve elektriksel iletkenliği artırılmış indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilmesini sağlar. Bu sayede rGO, grafenin elektriksel ve mekanik özelliklerine daha yakın bir yapı kazanır. rGO, süperkapasitörler, sensörler gibi birçok uygulamada daha verimli hale gelir. GO'nun başarılı bir şekilde sentezlenebilmesi için, basal düzlemdeki karbonil gruplarının sayısının minimize edilmesi ve yapısal defektlerin en aza indirilmesi gerekmektedir. Bu şekilde daha az defekte sahip, daha grafitik yapıya sahip rGO elde edilir [71, 72]. **Şekil 2.10**'da, grafitten rGO elde etmek için kullanılan ısı, kimyasal, elektrokimyasal, hidrotermal, mikrodalga ve fotoredüksiyon yöntemleri gösterilmektedir [64].



**Şekil 2.10:** Grafitten rGO hazırlamak için kullanılan kimyasal oksidasyon-redüksiyon yönteminin gösterimi.

İndirgeme süreçlerinin çeşitliliği, indirgeme derecesine bağlı olarak farklı kalitede ve özellikte rGO'lar elde edilmesine yol açar. Xiang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, termal (Azot atmosferinde,  $1\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızında  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), mikrodalga (800 W, atmosferik basınç, 2 saat), ultraviyole (UV- 450 W, ksenon ark lambası, 24 saat) ve indirgeyici ajan (C vitamini, 3 saat) tarafından indirgenmiş rGO'nun farkları incelenmiştir. rGO'nun indirgenme derecesi ve fonksiyonel grupları SEM, XPS, Raman, FTIR ve TGA ile karşılaştırılmıştır. Termal indirgeme yöntemi, grafen oksitin (GO) çoğu oksijen içeren grubunun uzaklaştırılmasını sağlayarak en etkili indirgeme yöntemi olarak kabul edilmiştir. UV ışığı ile indirgeme işleminde doğrudan kararsız oksijen içeren gruplara etkisi görülmüş ve indirgeme verimliliğinin termal indirgemeye göre ikinci sırada olduğu sonucuna varılmıştır. Kimyasal indirgenmenin UV ile indirgenmenin verimliliği kadar iyi olmadığını, çünkü indirgeyici ajanın yalnızca GO'nun yüzeyinde etkili olduğu görülmüştür. Mikrodalga ile indirgeme sonucunda en düşük verimlilik gözlemlenmiştir [73]. Xue ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, GO kimyasal indirgenmesi için foto-kimyasal yöntem kullanılmıştır. Ultraviyole (UV) ışınları altında fenilbis(2,4,6-trimetilbenzil)fosfin oksit (GR-XBPO)'nun indirgeyici madde olarak ve MEA'nın oksijen inhibisyon ajanı olarak kullanıldığı hızlı bir GO indirgeme yöntemi geliştirilmiştir. Grafite oksit, Hummer yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. rGO reaktif sistemi, grafen oksit (4 mg), fotoinitiyator GR-XBPO (60 mg), Monoetanolamin (MEA) (1 ml) ve etanol (20 ml)'in

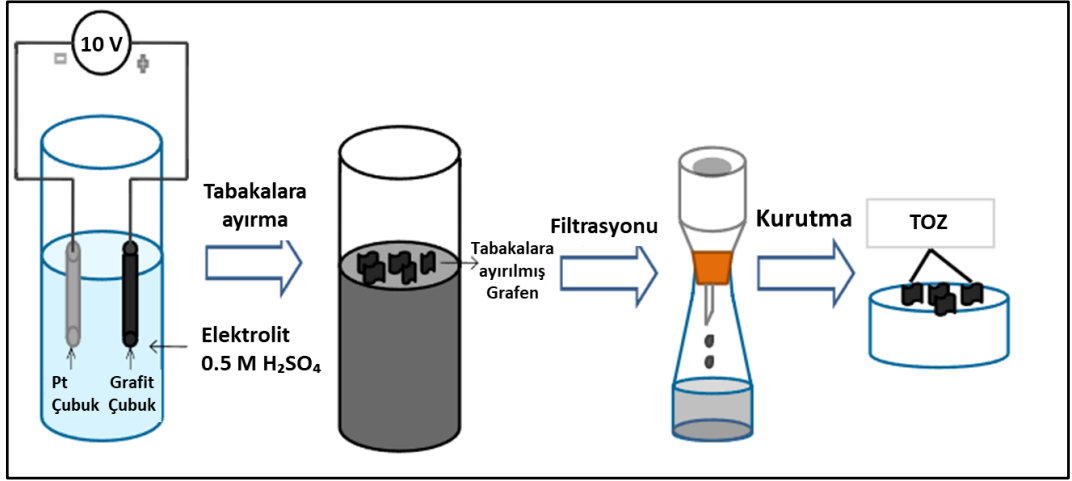
karıştırılmasıyla oluşturulmuştur. Çözelti, oda sıcaklığında, karanlık bir ortamda, 395 nm UV ışık kaynağıyla 15 cm mesafeden 10 dakika boyunca maruz bırakılarak hazırlanmıştır. Elde edilen GR-XBPO'nun oda sıcaklığında etkili bir şekilde GO'yu indirgediğini ve bu hızlı yöntemle üretilen rGO elektriksel iletkenliğinin diğer çalışmalara göre daha iyi olduğunu göstermektedir [74].

### 2.3.1.3 Elektrokimyasal Olarak Tabakalara Ayrılma

Elektrokimyasal yöntemde, genellikle grafit gibi malzemelerin (örneğin çubuk, pul ya da plaka şeklinde) yapısal olarak genişlemesini sağlamak için sıvı bir iletken elektrolit ve doğru akım kullanılır. Elektrik alanına maruz kaldığında, grafit elektrot pozitif ya da negatif şekilde kimyasal maddelerle etkileşime girer (interkalasyon) ve bu süreçte oluşan gazlar ya da sonradan uygulanan işlemlerle katmanlarına ayrılır (eksfolyasyon). Diğer yöntemlerden (örneğin sıvı fazda tabakalarına ayrılma ya da GO'nun indirgenmesi) farklı olarak, elektrokimyasal yöntem birkaç önemli avantaj sunar:

- Kolay uygulanabilirlik ve kontrol: İşlem oda sıcaklığında yapılabilir ve elektroliz parametreleri ayarlanarak fonksiyonelleştirme veya tabakalarına ayırma süreci kolayca kontrol edilebilir.
- Hız ve ölçeklenebilirlik: Dakikalar içinde gram seviyesinde üretim yapılabilir, bu sayede hızlı sentez oranları ve kütleli üretim imkânı sağlar.
- Çevre dostu bir yöntem: Elektrolitlerin geri dönüştürülebilmesi sayesinde çevresel kirlilik azalır [75].

Grafitin tabakalarına ayırmada kullanılan elektrokimyasal düzenek genellikle şu bileşenlerden oluşur: grafit çalışma elektrodu, karşıt elektrot, referans elektrot, elektrolit ve güç kaynağı. Çalışma elektrodu olarak genellikle yüksek yönelimli pirolitik grafit (HOPG), grafit tozları, grafit çubukları, grafit folyoları veya grafit pulları tercih edilir. Karşıt elektrot olarak ise genellikle platin (Pt) tel, örgü, plaka, çubuk ya da grafit tercih edilir. **Şekil 2.11**'de grafitin elektrokimyasal olarak tabakalara ayrılma mekanizması için kullanılan deneysel düzenek verilmektedir. Çalışma elektrodu ve karşıt elektrot, aralarında belirli bir mesafe olacak şekilde elektrolit içine yerleştirilir. Farklı potansiyeller uygulanarak kontrol deneyleri gerçekleştirilir. Doğru akım (DC) güç kaynağı, grafit elektrotta pozitif voltaj vermek için kullanılır [76, 77].



**Şekil 2.11:** Grafitin elektrokimyasal olarak soyulmasına yönelik düzeneğin şematik gösterimi [77].

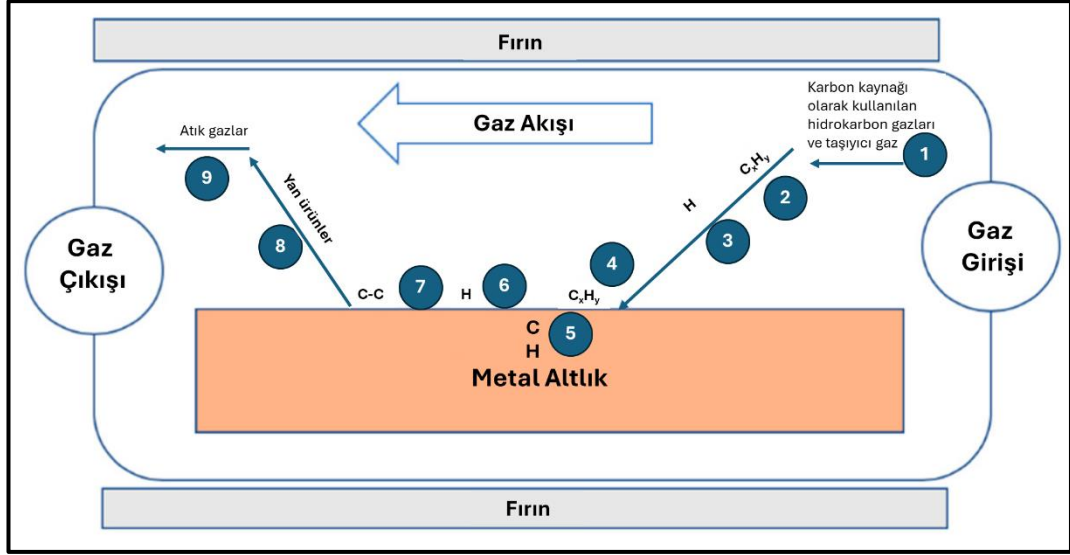
Elektrokimyasal tabakalara ayrılma mekanizmaları, uygulanan potansiyelin türüne (anodik veya katodik) bağlı olarak değişir. Parvez ve ark. tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada, grafitin anodik elektrokimyasal tabaka ayırma yöntemiyle su bazlı inorganik tuz çözeltisinde grafene dönüştürülmesi incelenmiştir. Bu çalışma, elektrokimyasal sürecinde, grafit elektrotlarına uygulanan pozitif potansiyelin, elektrolitteki inorganik tuzların iyonlarıyla etkileşime girerek grafit katmanları arasındaki zayıf bağları kırarak tabakalara ayrılma işlemini açıklamaktadır. Bu süreçte, elektrolitteki tuzlar, grafit katmanları arasına girerek bu katmanların birbirinden ayrılmasına neden olur. Anodik reaksiyonlar sırasında, grafit yüzeyinde oksitlenmiş gruplar (örneğin hidroksil ve epoksi grupları) oluşur, bu durum grafit katmanlarının genişlemesini ve ayrılmasını kolaylaştırarak grafen tabakalarının ortaya çıkmasına yol açar [78]. Wang ve arkadaşları, grafit elektroduna uygulanan negatif potansiyel ile propilen karbonat (PC) elektrolitindeki Li<sup>+</sup> iyonlarının, grafit katmanları arasına yerleştirilmesiyle katodik elektrokimyasal tabaka ayırma yöntemi kullanarak grafen elde etmişlerdir. Bu çalışma, yüksek voltaj altında, organik çözücünün (PC) dekompoze olup propilen gazı üretmesiyle grafitin genişlemesini ve grafen pullarının (flake) yüksek verimle üretilmesini açıklamaktadır [79].

## 2.3.2. Aşağıdan Yukarıya (Bottom-Up) Yaklaşımlar

### 2.3.2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

CVD, yüksek kaliteli grafen üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, gaz fazındaki reaktif maddelerin (öncüllerin) yüksek sıcaklıkta bir altlık yüzeyinde kimyasal reaksiyona girerek katı bir film oluşturması prensibine dayanır. CVD yöntemiyle grafen üretimi genellikle geçiş metallereinden oluşan bir katalizör yüzeyinde gerçekleştirilir. Yaygın olarak kullanılan metaller arasında bakır (Cu), nikel (Ni), rutenyum (Ru), iridyum (Ir) ve kobalt (Co) bulunmaktadır. Bu metaller arasında, grafen sentezi için en yaygın kullanılanlar nikel ve bakırdır. Özellikle nikel üzerinde büyütülen grafen filmleri, genellikle tek katmanlı ve birkaç katmanlı (poligrafen) bir karışım sunmaktadır. Buna karşılık, bakır, karbonun düşük çözünürlüğü nedeniyle, geniş alanlı ve homojen kalınlıkta (%95) tek katmanlı grafen üretimi için ideal bir katalizör olarak öne çıkmaktadır. Geçiş metalleri ise genellikle yüksek maliyetleri, üretilen grafenin kalitesi ve transfer edilebilirliği gibi nedenlerden dolayı çok fazla tercih edilmemektedir [80, 81].

CVD yöntemiyle grafen üretiminde, kuvars tüpten yapılmış bir fırın içine metal bir altlık (örneğin bakır) yerleştirilir ve düşük vakum veya atmosferik basınç altında hidrojen akışıyla ısıtılır. Yüksek sıcaklık, altlığın tavlmasını sağlayarak tane boyutunun büyümesine (genellikle 1–10 µm aralığında) neden olur ve altlık yüzeyindeki metal oksit tabakasının indirgenmesini sağlar. Büyüme aşamasında, karbon kaynağı genellikle hidrojenle karıştırılmış bir hidrokarbon gazı (örneğin metan, CH<sub>4</sub>) şeklinde sisteme dahil edilir. Gazlar, önceden belirlenmiş bir oranla reaktörden geçirilir. Hidrokarbon ve hidrojenin kısmi basınçları, reaktör basıncını değiştirerek veya argon (Ar) ya da azot (N<sub>2</sub>) gibi inert bir gaz ekleyerek kontrol edilebilir. Reaksiyondan sonra, fırın genellikle kapatılır ve gaz akışı (örneğin H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> + Ar) altında oda sıcaklığına kadar soğumasına izin verilir. Bu adım, birikmiş karbonun çok katmanlı grafen veya toplu grafit haline gelmesini önlemek için kritik öneme sahiptir. Böylece metal yüzeyinde sürekli bir grafen (tek katman) elde edilmesi sağlanır. **Şekil 2.12**, metan ve hidrojen kullanılarak grafen sentezi için CVD reaksiyonunun şematik diyagramını göstermektedir ve her adım numaralandırılarak açıklanmıştır [82]:



Şekil 2.12: Grafenin termal CVD büyümesinin şematik diyagramı.

1. **Reaktanların taşınması:** Gaz akışıyla konveksiyon yoluyla taşınır.
2. **Termal aktivasyon:** Reaktanlar ısı ile aktive edilir.
3. **Gaz difüzyonu:** Reaktanlar, ana gaz akışından sabit sınır tabakası boyunca gaz difüzyonu yoluyla taşınır.
4. **Altık yüzeyine adsorpsiyon:** Reaktanlar altık yüzeyine soğrulur.
5. **Altık içine difüzyon:** Karbon çözünürlüğü yüksek altıklarda, karbon atomları altık içine difüze olur.
  - **Düşük karbon çözünürlüğü altıklar:** Grafen büyümesi yüzeyde gerçekleşir.  $CH_4$  katalitik olarak parçalanır ve karbon atomları yüzeyde grafen tabakası oluşturur.
  - **Yüksek karbon çözünürlüğü altıklar:** Karbon atomları altık içine difüze olur ve grafen büyümesi soğuma aşamasında, karbon yüzeye çökelirken gerçekleşir. Çok katmanlı grafen oluşumunu önlemek için hızlı soğutma önerilir.
6. **Yüzey süreçleri:** Reaktif türlerin katalitik ayrışması ve yüzeyde göç ederek bağlanma noktalarına ulaşması gibi heterojen reaksiyonlar gerçekleşir.
7. **Yan ürünlerin ayrıştırılması:** Film büyümesi tamamlandıktan sonra, yan ürünler altık yüzeyinden ayrıştırılır.
8. **Sınır tabakasından difüzyon:** Yan ürünler, sınır tabakasından ana gaz akışına difüze olur.

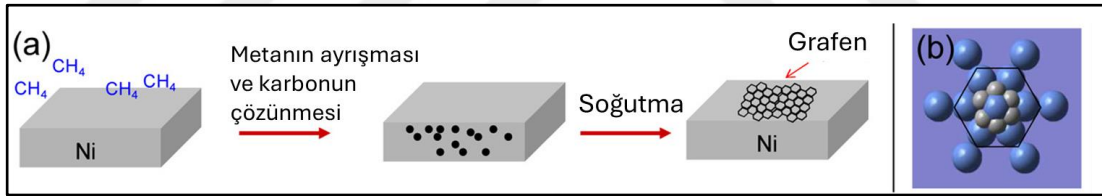
9. **Atık gazların taşınması:** Yan ürünler konveksiyon kuvvetiyle egzoz sistemine taşınır.

- **Nikel Üzerine CVD ile Grafen Sentezi**

Genel olarak, çok kristalli (polikristalin) nikel (Ni) filmleri, tane boyutunu artırmak amacıyla önce Ar/H<sub>2</sub> atmosferinde 900–1000 °C sıcaklıklarda tavlınır ve ardından H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz karışımına maruz bırakılır. Bu aşamada, hidrokarbon molekülleri ayrışır ve karbon atomları, katı bir çözelti oluşturmak üzere Ni filmi içerisinde çözünür. Son olarak, numuneler argon gazı altında soğutulur.

Bakır ile karşılaştırıldığında, nikelin yüksek sıcaklıklarda karbon çözünürlüğü nispeten yüksektir ve sıcaklık düştükçe bu çözünürlük azalır. Soğuma sürecinde, karbon atomları Ni–C katı çözeltisinden dışarıya doğru difüze olur ve Ni yüzeyine çökerek grafen filmleri oluşturur. Bu süreç, **Şekil 2.13.a)**'da gösterilmiştir.

Ni(111) yüzeyi, grafenin yoğun paketlenmiş altıgen kafesi ile benzer bir kafes yapısına ve yakın kafes sabitlerine sahip olduğundan (**Şekil 2.13.b)**), grafen büyümesi için ideal bir kafes uyumu sağlayan bir altlık görevi görebilir.

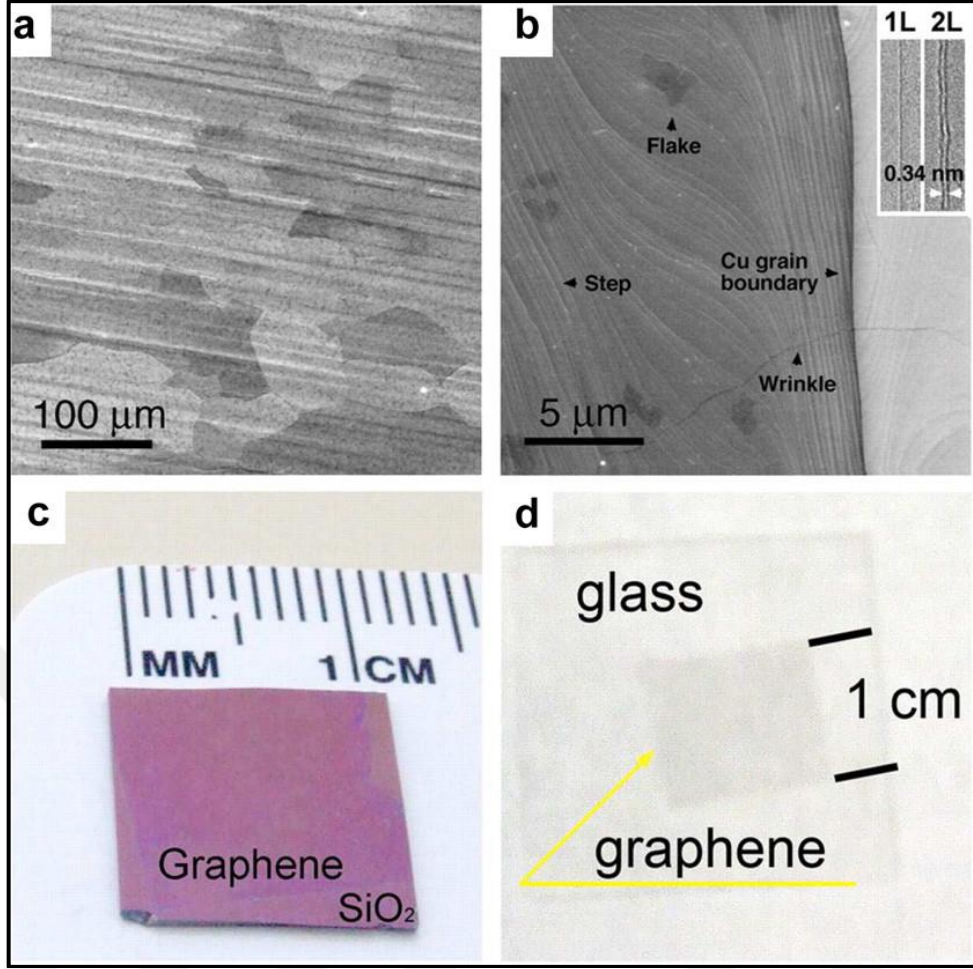


**Şekil 2.13:** a) Nikel üzerinde grafen oluşumunun şematik diyagramı. B) Nikel (111) kafesi (büyük atomlar) üzerinde grafen atomlarının (küçük atomlar) şematik diyagramı

Nikel üzerinde grafen büyümesi, karbonun ayrışması ve çökmesi süreci olduğundan, farklı soğutma hızları farklı ayrışma davranışlarına sebep olur ve bu durum grafen filmlerinin kalınlığını ve kalitesini büyük ölçüde etkiler. Soğutma hızlarının yanı sıra, nikel filmlerinin mikro yapısı da grafen filminin morfolojisi üzerinde önemli bir rol oynar. Nikel altlıklar üzerinde büyütülen grafen filmleri genellikle sürekli olup tek katmanlı ve birkaç katmanlı bölgeler içerir. Çok katmanlı nükleasyonların çoğu, polikristalin nikel altlıklardaki tane sınırlarında, yani kusurlu bölgelerde gerçekleşir [83].

- **Bakır Üzerine CVD ile Grafen Büyütmesi**

Ruoff ve arkadaşları tarafından rapor edilen polikristalin Cu filmleri üzerinde yüksek kaliteli tek katmanlı grafen büyümesiyle ilgili orijinal çalışma, grafen katmanlarının iyi kontrol edilebilmesi, düşük maliyet ve transfer edilebilme gibi avantajları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Çalışmada, grafen filmleri 25 µm kalınlığındaki Cu folyoları üzerinde sıcak duvarlı bir fırında büyütülmüştür. İlk olarak, Cu folyo 1000 °C’de hidrojen atmosferinde tavllanmış, ardından grafen büyümesini başlatmak için H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> karışımı sisteme verilmiştir. Cu folyo üzerinde sürekli bir grafen tabakası oluştuğunda, sistem oda sıcaklığına soğutulmuş ve sonuçlar **Şekil 2.14**’te gösterilmiştir. **Şekil 2.14.a)**’da, bakır alt tabakasındaki grafenin düşük büyütme oranlı SEM görüntüsü, renk kontrastıyla Cu tanelerini net bir şekilde göstermektedir. Grafenin morfolojisinin daha ayrıntılı olarak gösterildiği yüksek çözünürlüklü SEM görüntüsü ise **Şekil 2.14.b)**’de yer almaktadır. Cu yüzeyindeki adımlar, termal tavlama sırasında oluşur ve daha koyu renkli pulcuklar çok katmanlı grafeni gösterir. Grafenin “kırıksıklıkları”, grafen ve Cu’nun farklı termal genleşme katsayılarından kaynaklanır. Bu kırıksıklıklar, **Şekil 2.14.b)**’de gösterildiği gibi, Cu tane sınırlarını geçebilir ve bu da grafen filminin kesintisiz olduğunu gösterir. Cu folyo üzerinde büyütülen grafen, SiO<sub>2</sub>/Si ve cam gibi diğer alt tabakalara kolayca transfer edilebilir (**Şekil 2.14.c) ve d)**) ve böylece daha ileri değerlendirmeler yapılabilir. 1 × 1 cm<sup>2</sup>’lik bir bölge üzerinde yapılan optik görüntü analizi, çoğunlukla tek katmanlı grafen (> %95) ve küçük bir kısmı çift katmanlı (~%3 ila 4) ve birkaç katmanlı (<%1) grafen alanlarını göstermektedir. Bu bulgular, Raman spektrumları ile doğrulanmıştır [83].



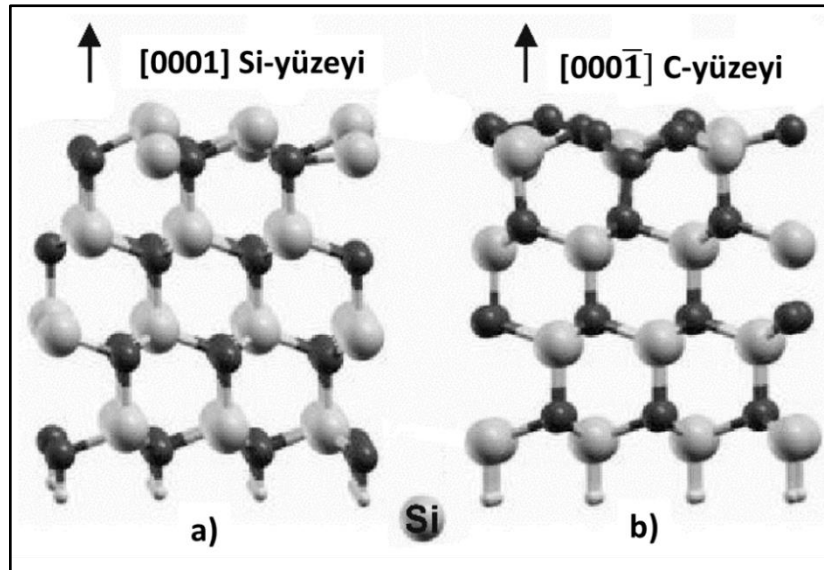
**Şekil 2.14:** a) 30 dakika büyüme süresiyle bir bakır folyo üzerindeki grafenin SEM görüntüsü. B) Cu üzerindeki grafenin yüksek çözünürlüklü SEM görüntüsü. Grafen filmlerinin, SiO<sub>2</sub>/Si alt tabakasına c) ve cam plaka üzerine d) transfer edilmesi.

### 2.3.2.2 Epitaksiyel Büyüme

Epitaksi, Yunanca'da "üstünde" anlamına gelen epi ve "düzenli bir şekilde" anlamına gelen taxis kelimelerinden türeyen bir terimdir. Grafenin epitaksiyel büyümesi, altıgen bir substrat üzerinde yapılan bir alternatif yöntemdir ve silikon karbür (SiC) veya yoğun sıkışmış metaller gibi altlıklar kullanılarak önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Silikon karbür (SiC) alt tabakalarında, yüzeydeki silikonun azalmasıyla epitaksiyel grafen üretimi, geniş alanlı, homojen kalınlıkta ve yüksek kaliteli grafen elde etmek için etkili bir yöntemdir. Bu yöntemin en büyük avantajı, grafen katmanının başka bir yüzeye aktarılmasını gerektirmemesi, dolayısıyla elektronik cihazların doğrudan SiC alt tabakası üzerinde üretilebilmesidir. Ticari olarak 6 inç kadar temin edilebilen bu alt tabakalar, p-tipi ve n-tipi yarı iletken, yarı yalıtkan veya farklı politiplerde mevcut

olup çeşitli cihaz tasarımlarına olanak tanır [84, 85]. SiC üzerinde epitaksiyal grafenin elde edilmesiyle ilgili ilk deneysel çalışmalar, SiC termal ayrışması yoluyla grafit yapılarının oluşumunu inceleyen D.V. Badami tarafından 1962 yılında yapılmıştır. Bu çalışmalar, SiC kristallerinin yaklaşık 2050–2150 °C sıcaklıklarda vakum ortamında ( $10^{-5}$  Torr) ısıl olarak ayrıştırılmasıyla grafit oluşumunu gözler önüne sermektedir. Badami, örnekleri XRD ile inceledi ve grafitin c ekseninin, altıgen SiC kristalinin c eksenine paralel olduğunu buldu. Bu bulgu, grafit yapılarının SiC kristal yapısıyla uyumlu bir şekilde, belirli bir oryantasyona sahip olarak oluştuğunu göstermektedir. Bu çalışmalar, SiC üzerinde epitaksiyal grafenin büyütülmesinin temelini atmış ve SiC'nin grafitleşme süreçleri hakkında önemli bilgiler sunmuştur [86].

Epitaksiyal grafen, 4H veya 6H-SiC kristallerinin yüksek sıcaklıkta termal bozunmasıyla üretilir. Bu süreçte Si atomları süblimleşir ve geriye kalan karbon atomları kendiliğinden grafen katmanlarına dönüşür. Yapılan deneyler, grafenin hem SiC alt tabakasının Si ile sonlandırılmış (0001) yüzeyinde (Si-yüzeyi) hem de C ile sonlandırılmış (000) yüzeyinde (C-yüzeyi) büyütülebileceğini göstermiştir (Şekil 2.15). Ancak, Si-yüzeyi ve C-yüzeyi üzerinde büyüyen grafenin özellikleri ve yapıları belirgin şekilde farklıdır. Si-yüzeyi genellikle homojen grafen filmleri üretirken, C-yüzeyi daha az homojen, dönen yığılma düzenine sahip çok katmanlı grafen filmleri ya da karbon nanotüpleri oluşturur [87].



Şekil 2.15: SiC polar yapılarının şematik çizimi: (a) Si yüzeyi, (b) C yüzeyi [88].

SiC'nin C-yüzeyinde epitaksiyel grafen büyüme mekanizması, Si-yüzeyindeki mekanizmadan önemli ölçüde farklıdır. Bunun temel nedeni, C-yüzeyinin yüzey enerjisinin ( $\sim 300$  erg/cm<sup>2</sup>), SiC'nin Si-yüzeyinin yüzey enerjisine ( $\sim 2220$  erg/cm<sup>2</sup>) kıyasla çok daha düşük olmasıdır. C-yüzeyinde grafen büyümesi, düşük yüzey enerjisi nedeniyle daha hızlı gerçekleşmekte ancak bu durum aynı zamanda büyümenin kontrolünü zorlaştırmaktadır. Ayrıca, bu yüzeyde oluşan grafen tabakası, alt yüzeye nispeten zayıf şekilde bağlanmakta, bu da yapısal kararlılığı etkilemektedir. Ara yüzeyde, SiC yüzeyinde kovalent olarak bağlı karbon katmanları (buffer layer) tespit edilmemiştir ve ilk grafen katmanı, SiC yüzeyinden yaklaşık 3,2 Å uzaklıkta yer almakta olup, bu mesafe karbon atomları arasında kovalent bağ oluşması için çok büyüktür. Rotasyonel düzensizlik nedeniyle C-yüzeyindeki grafenin elektronik özellikleri, serbest duran tek katmanlı grafene benzer. Bu durum, çok katmanlı grafenin her bir tabakasının izole bir grafen tabakasının elektronik özelliklerine sahip olmasına yol açar. Elektriksel taşıma, ince grafen tabakalarında tek tip taşıyıcı türüyle, kalın çok katmanlı grafende ise farklı mobilitelere sahip birkaç taşıyıcı grubuyla gerçekleşir. C-yüzeyinde büyüyen grafenin, SiC'nin grafen elektronik kalitesini iyileştirebileceği bilinmektedir. Grafen filmi, düzenli bir ara yüzey katmanı içermediği için taşıyıcı saçılmasını azaltır. Deneysel sonuçlar, grafen tanelerinin farklı açısallık yönelimler gösterdiğini ve grafen tabakalarının rotasyonel olarak düzensiz olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, C-yüzeyindeki grafenin elektronik özelliklerinin, çok katmanlı filmler için bile ideal elektronik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [88].

Si yüzeyindeki grafenin en belirgin avantajı, yarı yalıtkan SiC alt tabakasında grafenin kalınlığının kolayca kontrol edilebilmesidir. Bu kontrol, büyüme sıcaklığının optimize edilmesiyle sağlanır. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) kullanılarak farklı sıcaklıklarda büyütülen tek katmanlı, çift katmanlı, üç katmanlı ve sekiz katmanlı grafenin görüntüleri alınmıştır. Tek katmanlı grafen, tampon katman üzerinde büyürken, çift katmanlı grafen Bernal yığılmalı (AB yığılmalı), üç veya daha fazla katmanlı grafen ise rombohedral yığılmalı (ABC yığılmalı) olarak görülmüştür. ABC yığılmalı grafen, elektrik alanla indüklenen bant aralığı, anormal kuantum Hall etkisi ve ferrimanyetik spin düzeni gibi ilginç özellikler göstermektedir [89].

### 2.3.2.3. Lazerle İndüklenmiş Grafen (LIG)

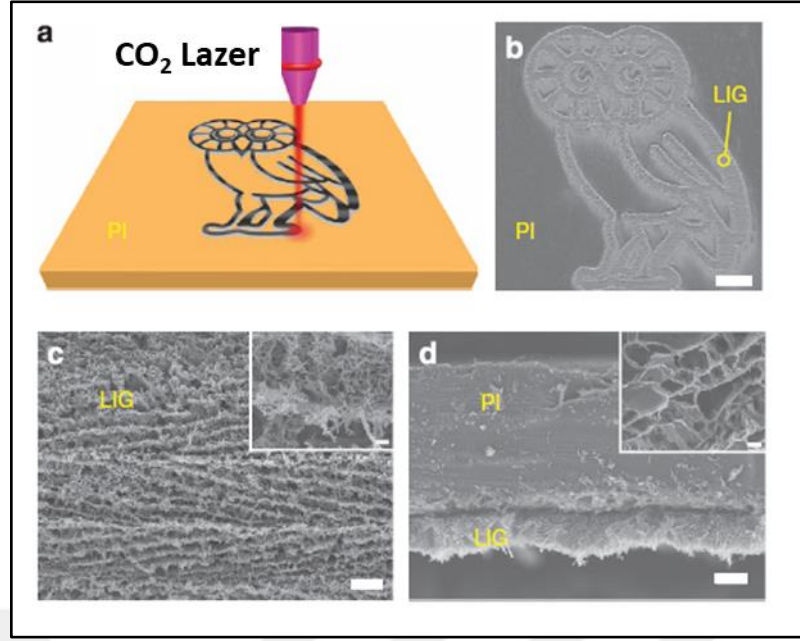
Son yıllarda lazer işleme teknolojisi, mikro imalat, malzeme üretimi ve cerrahi patoloji gibi çeşitli alanlarda güçlü bir araç olarak önemli bir ilerleme kaydetmiştir. Küçük termal hasar bölgeleri, yüksek verimlilik ve olağanüstü hassasiyet gibi özellikler sunan bu teknoloji, geleneksel termal yöntemlere kıyasla hem fotokimyasal hem de fototermal reaksiyonları tetikleyebilme kapasitesiyle dikkat çekmektedir. Bu sayede, daha önce erişilmesi zor olan işleme hassasiyetleri mümkün hale gelmektedir. Ayrıca, lazer işleme katalizör gerektirmeyen, toksik olmayan, kontrol edilebilir ve temassız bir yöntem olmasıyla karmaşık yapıların üretimi için cazip bir seçenek sunmaktadır.

Doğrudan Lazer Yazma (DLW) teknolojisi, mikro ve nano ölçekli desenleme alanında öne çıkan yenilikçi bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Bu yöntemde odaklanmış bir lazer ışını, belirli bir noktada yüksek hassasiyetle fototermal ve/veya fotokimyasal reaksiyonlar oluşturarak yüzeyde desenlemeye imkân tanır. Bu sayede, geleneksel termal yöntemlerle elde edilmesi zor olan hassas yapıların oluşturulması mümkün hale gelir. DLW, maske, litografi veya toksik aşındırıcı kimyasallar gerektirmediği için üretim süreçlerini daha çevre dostu, esnek ve verimli hale getirir. Aynı zamanda bu yöntem, hammadde kullanımını en aza indirerek çevresel etkileri azaltır ve altlık hasarını önler. Yüksek uzaysal çözünürlük, temassız işleme, kolay ölçeklenebilirlik, düşük enerji tüketimi, maliyet etkinliği ve 3D uyumluluk gibi özellikleriyle DLW, geleneksel yöntemlere kıyasla birçok avantaja sahiptir ve endüstriden tıp bilimine kadar geniş bir uygulama yelpazesi sunmaktadır [90, 91].

Sürekli dalga lazerlere kıyasla, darbeli lazerler (örneğin milisaniye, mikrosaniye, nanosaniye, pikosaniye ve femtosaniye lazerler), kısa süreli foton salınımı sayesinde çok daha yüksek pik güçler üretebilir. Bu özellik, malzeme üzerinde daha kontrollü ve hassas işlemler gerçekleştirilmesine olanak tanır. Bu sayede ışınlama alanı, karbonizasyon veya grafitizasyon sıcaklık eşiklerine hızla ulaşabilir ve ısı etkisiyle etkilenen bölge daha küçük bir alanda sınırlı kalır. Bu durum, daha yüksek uzaysal çözünürlük elde edilmesini sağlar. Lazer radyasyonunun altlık yüzeyinde tetiklediği geçici fototermal ve fotokimyasal etkiler, reaktif tabaka kalınlığını hassas bir şekilde kontrol etme imkânı sunar. Bu özellik, gözenekli karbon bazlı malzemelerin hazırlanması için son derece uygundur [92].

2014 yılında Tour ve ekibi, ticari poliimid (PI) filmler üzerinde CO<sub>2</sub> lazer kullanarak gözenekli lazerle indüklenen grafen (LIG) adı verilen yenilikçi bir yöntemle grafen üretmiştir (Şekil 2.16. (a-d)). Çalışmanın temel noktaları şunlardır [93]:

- LIG, oda sıcaklığında, tek bir adımda, maskesiz ve kimyasal etkenler kullanılmadan hızlı ve basit bir şekilde üretilmiştir. Bu yöntem, geleneksel grafen üretim tekniklerine kıyasla daha kolay ve ekonomik bir alternatif sunarak dikkat çekmiştir.
- Yüksek özgül yüzey alanı (~340 m<sup>2</sup>/g), malzemenin yüzeyinde bulunan çok sayıda gözenekli yapı sayesinde elde edilmiştir. Mükemmel termal kararlılık (>900 °C), malzemenin yüksek sıcaklıklarda bile yapısal bütünlüğünü korumasını sağlamıştır. Ayrıca, lazer ışını ile PI filmdeki sp<sup>3</sup> karbon atomlarının sp<sup>2</sup> karbon atomlarına dönüştürülmesi sonucunda, LIG yüksek elektriksel iletkenlik (5–70 S/cm) göstermiştir.
- Lazer ışını, PI filmde bulunan C–O, C=O ve N–C bağlarını kırarak malzeme yüzeyinde hızlı bir gaz salınımı meydana getirmiştir. Bu süreç, sp<sup>2</sup> karbon yapılarının baskın olduğu, karmaşık ve gözenekli bir grafen yapısının oluşumunu sağlamıştır.
- Çalışma, çevre dostu ve ölçeklenebilir bir yöntemle 3D gözenekli grafen üretiminde çığır açmıştır. Bu yenilikçi yöntem, yüksek yüzey alanı ve iletkenlik özellikleri sayesinde, sensörler, enerji depolama cihazları ve çevre mühendisliği gibi farklı alanlarda potansiyel uygulamalara kapı aralamaktadır.



**Şekil 2.16:** a), PI'den LIG sentezleme sürecinin şematik görünümü, b) LIG'in baykuş şeklinde desenlendiği SEM görüntüsü, c) LIG filmin SEM görüntüsü, iç kısımda yüksek büyütme SEM görüntüsü, d) PI alt tabakası üzerinde LIG filminin kesitsel SEM görüntüsü, iç kısımda LIG'in gözenekli morfolojisini gösteren SEM görüntüsü [93].

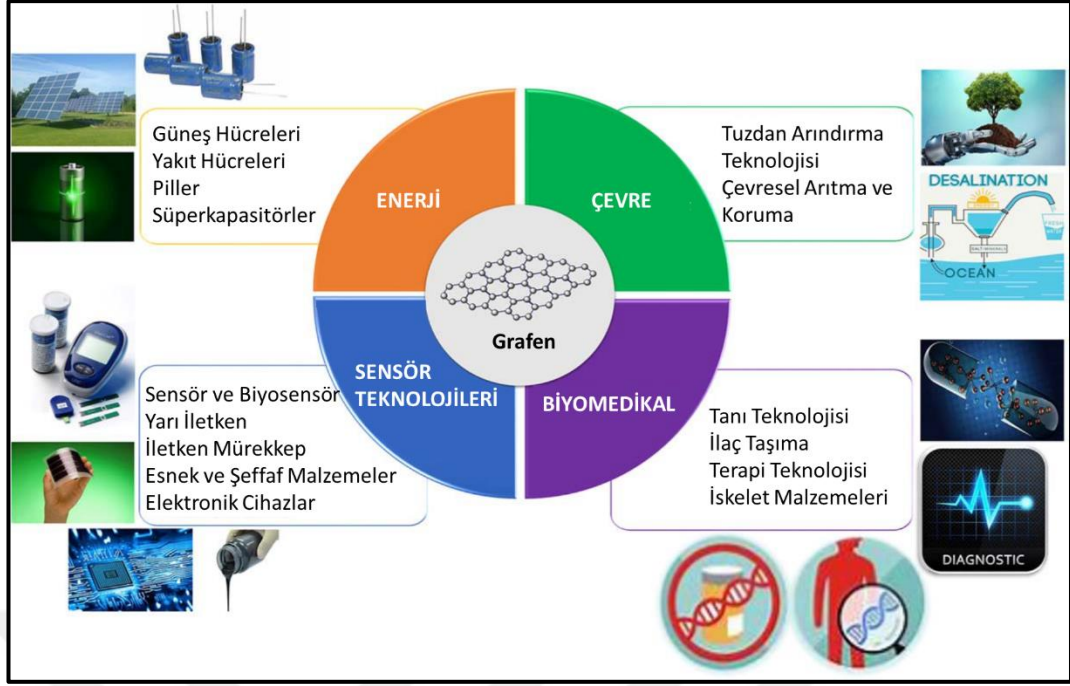
LIG sentezi sırasında lazer dalga boyu, güç, hız ve PPI (pulse per inch) gibi parametreler, LIG'in yapısını ve özelliklerini doğrudan etkiler. Lazer gücü ve tarama hızı, grafitleşme süreci için gereklidir. Daha yavaş hızlarda ve yüksek güçte grafitleşme daha verimli olur, bu da LIG'in kalitesini, kalınlığını, iletkenliğini ve gözenekliliğini artırır. Ancak çok yüksek lazer gücü, LIG'de kusur oluşumuna ve malzeme kalitesinde bozulmaya neden olabilir. PPI değeri, lazer darbelerinin yoğunluğunu belirler ve LIG yapısının çözünürlüğünü etkiler. Yüksek PPI, daha yoğun ve detaylı desenler oluşturarak yüksek çözünürlüklü ve homojen LIG filmleri elde edilmesini sağlar. Örneğin, 1000 PPI değeri yüksek çözünürlük ve elektronik özellikler sağlarken, daha düşük PPI değerleri daha az detaylı yapılar oluşturur [94].

Excimer lazerler, UV lazerler sınıfında yer alır ve özellikle yarı iletken devreler, mikroelektronik cihazlar ve mikro işleme uygulamalarında kullanılır. Derin UV dalga boyları sayesinde nano-desenleme ve optik litografi ile 100 nm'ye kadar hassas üretim yapılabilir. Yüksek enerjili fotonlar, karbon içeren öncü maddelerdeki kimyasal bağları kırarak yüzeyde grafen benzeri yapıların oluşmasını sağlar. Ancak, kısa dalga boyları nedeniyle bu lazerlerin nüfuz etme derinliği sınırlıdır, bu da yalnızca yüzeyde karbonlaşma meydana getirerek oluşan grafenin yüzey alanı kapasitesinin düşük

kalmasına neden olur. Öte yandan, CO<sub>2</sub> lazerler düşük maliyetleri ve kolay bakım avantajları sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptir ve doğrudan lazer yazımıyla grafen üretiminde en yaygın kullanılan lazer türü olarak öne çıkar. PI, GO gibi malzemeler ve doğal karbon kaynakları IR bölgesinde yüksek soğurma özelliklerine sahip olduğundan, CO<sub>2</sub> lazerlerle etkin karbonlaşma sağlanarak grafen benzeri yapılar oluşturulabilir. Düşük enerjili lazer diyotları, grafen yapılarının yazımında en ekonomik seçeneklerden biridir. 405-450 nm dalga boylarında ve 15-1000 mW çıkış gücünde çalışan lazer diyotları, GO ve PI üzerinde karbonlaşmayı kolaylıkla gerçekleştirebilir. Diğer lazerler arasında NIR lazerler, örneğin fiber lazerler (1070 nm) ve Nd:YAG lazerler (1064 nm), çeşitli malzemelerde farklı soğurma özellikleri gösterir. PI gibi malzemeler IR bölgesinde %80'den fazla ışık geçirgenliğine sahip olduğundan, karbonlaşma ancak yüksek enerji seviyelerinde sağlanabilir. Femtosaniye lazerler ise 800 nm dalga boyunda çalışarak ultra kısa darbe süreleri (10<sup>-15</sup> saniye) ve geniş spektrumlu ışık yayma özellikleri ile öne çıkar. Ancak femtosaniye lazerlerin yüksek maliyeti, bu teknolojiyi kitlesel üretim yerine laboratuvar uygulamalarıyla sınırlı hale getirmektedir [95].

## 2.4. Grafenin Kullanım Alanları

Grafen, olağanüstü elektriksel, termal ve mekanik özellikleri sayesinde enerji, çevre, geleceğin malzemeleri, biyomedikal ve sensör teknolojileri gibi geniş bir uygulama yelpazesinde kendine yer bulmaktadır (Şekil 2.17). Enerji alanında, yüksek elektriksel iletkenliği ve geniş yüzey alanı sayesinde batarya, süperkapasitör ve güneş hücreleri gibi enerji depolama ve dönüştürme teknolojilerinde kullanılmaktadır. Çevre uygulamalarında ise su arıtma, gaz sensörleri ve çevre kirliliğinin izlenmesi gibi alanlarda etkin çözümler sunmaktadır. Geleceğin malzemeleri kategorisinde, hafif, dayanıklı ve iletken yapısı ile elektronik cihazlar ve yeni nesil malzeme geliştirme süreçlerinde öne çıkmaktadır. Biyomedikal alanda, ilaç taşıyıcı sistemler, biyosensörler ve doku mühendisliği uygulamaları için uygun bir platform sağlamaktadır. Sensör teknolojilerinde ise yüksek hassasiyet ve hızlı tepki süreleri ile kimyasal ve biyolojik tespit sistemlerinde üstün performans göstermektedir. Grafenin bu çok yönlü özellikleri, onu teknolojik gelişmelerin anahtar malzemelerinden biri haline getirmiştir [96, 97].



Şekil 2.17: Grafenin araştırma ve sanayi alanlarındaki uygulamaları [97].

Grafen, fotokataliz süreçlerinde çevre dostu ve sürdürülebilir bir malzeme olarak dikkat çekmektedir. Su arıtma alanında, grafen bazlı fotokatalizörler, organik kirleticilerin ve ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılmasında etkili olurken, aynı zamanda hava kirliliği kontrolü için de kullanılarak nitrojen oksitler ( $\text{NO}_x$ ) ve sülfür dioksitler ( $\text{SO}_2$ ) gibi kirleticileri atmosferden temizler. Grafenin fotokatalitik özellikleri, su ayrıştırma işlemlerinde hidrojen üretimi için de faydalıdır, bu süreç yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir. Ayrıca, karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) dönüşümü ile sürdürülebilir enerji üretimine katkı sağlanabilir. Grafen tabanlı malzemeler, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik sistemlerde kullanılabilir ve bu sayede güneş enerjisiyle kimyasal enerji üretimi mümkün olur. Tarımda, grafen fotokatalizörleri, pestisitlerin ve çevresel kirleticilerin giderilmesinde etkili bir çözüm sunarak, gıda güvenliğine katkı sağlar. Ayrıca, enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinde, yüksek yüzey alanı ve iletkenlik özellikleriyle enerji verimliliğini artırabilir. Bu uygulamalar, grafenin çevresel sorunların çözülmesinde ve yenilenebilir enerji üretiminde önemli bir rol oynayabileceğini göstermektedir [98].

Grafen ve grafen bazlı malzemeler, enerji depolama teknolojileri için oldukça cazip seçenekler sunmaktadır. Bu malzemeler, üstün elektriksel iletkenlik, yüksek özgül yüzey alanı, mekanik dayanıklılık ve kimyasal kararlılık gibi özellikleri sayesinde,

çeşitli enerji depolama sistemlerinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Lityum-iyon pillerde (LIB'ler) grafen, enerji yoğunluğunu artırmak ve döngü ömrünü uzatmak için anot ve katot malzemesi olarak tercih edilmektedir. Lityum iyonlarının hızlı taşınmasını kolaylaştırarak yapısal stabilite sağlar. Süperkapasitörlerde ise grafen, yüksek özgül yüzey alanı sayesinde enerji yoğunluğunu artırırken, hızlı şarj/deşarj özellikleri ve uzun çevrim ömrü sunar. Ayrıca, pillerin eksikliklerini tamamlayan bir enerji depolama seçeneği olarak dikkat çeker. Lityum-kükürt pillerde (Li-S) grafen, kükürt katodlarında iletken katkı maddesi olarak kullanılır ve polisülfid çözünmesini engelleyerek kapasite kaybını azaltır ve döngü ömrünü uzatır. Lityum-hava pillerde (Li-air) ise grafen, katotta oksijen indirgenme reaksiyonlarını destekleyen katalitik bir malzeme olarak görev yapar. Gözenekli yapıları sayesinde gaz difüzyonunu artırır ve reaksiyon ürünlerinin birikimini sınırlar [99].

Grafenin fiziksel yapısının yanı sıra kimyasal ve elektriksel özellikleri, onu sensör teknolojilerinde ideal bir malzeme haline getirmektedir. Özellikle gaz ve biyosensörlerdeki kullanımı, grafenin elektriksel iletkenliğindeki değişikliklere dayanır. Gaz moleküllerinin grafen yüzeyine adsorplanması, taşıyıcı yoğunluğundaki değişikliklerle elektriksel iletkenlikte belirgin bir fark yaratır. Grafen, iki boyutlu yapısı sayesinde tüm yüzeyiyle analitlere maruz kalabilir ve yüksek iletkenliğiyle küçük taşıyıcı yoğunluğu değişikliklerini dahi algılayabilir. Ayrıca, düşük kristal hataları sayesinde termal anahtarlama kaynaklı gürültü seviyesi de düşer. Bu özellikleriyle grafen, biyomoleküllerle etkileşime girerek elektriksel değişiklikler yaratabilir ve biyomoleküllerin tespiti için güçlü bir araç haline gelir. Grafen tabanlı malzemelerin sensör uygulamalarındaki hassasiyetini daha da artırmak için DNA, protein, enzim ve peptid gibi biyomoleküller grafene bağlanarak yeni biyosensörler oluşturulmuştur. Biyomoleküller, grafen tabanlı malzemelere kovalent olmayan adsorpsiyon veya kovalent bağlama yoluyla tutturulabilir. Kovalent olmayan adsorpsiyon,  $\pi$ - $\pi$  yığılması, hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimler yoluyla gerçekleşir. Kovalent bağlama ise grafen tabanlı malzemelerde bulunan oksijen fonksiyonel gruplarının amid reaksiyonları yoluyla bağlanmasıyla oluşur. Ancak, kovalent bağlanma,  $sp^2$  karbon atomlarının  $sp^3$  konfigürasyonuna yeniden hibritleşmesine neden olabilir ve bu da elektronik ve optik özellikleri büyük ölçüde etkileyebilir. Kovalent olmayan bağlanma ise grafenin orijinal yapısını ve özelliklerini

bozmadığı için, iki boyutlu morfoloji, iletkenlik ve optik özellikler korunabilir [96, 100, 101] .

Saydam iletken filmler (TCF'ler), elektronik ve optoelektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmakta olup, bu alanda en çok tercih edilen malzeme indiyum-tin oksit (ITO). ITO, yüksek optik iletkenlik ve düşük yüzey direnci sağlarken, %90'ın üzerinde saydamlık sunar. Ancak, kırılma sayısı, yüksek maliyeti ve kimyasal reaktivitesi, onu esnek cihazlarda kullanım için uygun hale getirmez. Bu sorunlara alternatif olarak, grafen saydam elektrotlar dikkat çekmektedir. Grafen, mükemmel elektriksel iletkenlik, yüksek optik saydamlık (%97'ye kadar) ve üstün esneklik sunar. Ayrıca, her iki yüzeyinin açık olması, elektrokimyasal reaksiyonlar için geniş bir yüzey alanı sağlayarak onu cazip bir alternatif haline getirir. Tek katmanlı grafen ile yapılan OLED'ler, yüksek parlaklık ve akım verimliliği sunarken, grafen tabanlı organik fotovoltaikler (OPV'ler) ITO cihazlarıyla karşılaştırılabilir verimliliklere sahiptir ve bükülme koşulları altında olağanüstü performans gösterir [102, 103].

Grafenin potansiyel uygulamalarından biri, alan etkili transistörler (FET) teknolojisinde yer almasıdır. Ancak, grafenin sıfır bant boşluklu yarı iletken özelliği nedeniyle doğrudan FET uygulamalarında kullanılması mümkün değildir. 2004 yılında Novoselov ve arkadaşları, grafende elektrik alan etkisini gözlemlemiş ve grafen tabanlı FET'lerin ambipolar özellikler sergileyerek, oda sıcaklığında yüksek taşıyıcı hareketliliği ve balistik taşıma sağladığını göstermiştir. FET uygulamaları için grafenin kuazi-bir boyutlu yapıda, dar genişliklere ve atomik olarak düzgün kenarlara sahip olması gerekmektedir. Bu yapılar, grafen nanoribonları (GNR) olarak adlandırılır ve oda sıcaklığında yüksek hızda anahtarlama ve yüksek taşıyıcı hareketliliği ile bant boşlukları sergileyebilecek potansiyele sahiptir. Genişlik sınırlaması nedeniyle, grafenin orijinal 2D enerji yayılımı, kuazi-1D modlara ayrılır ve bazı modlar, iletim ve valans bağlarının kesişim noktalarından geçemeyebilir. Bu durum, GNR'lerin sonlu enerji bant boşluğuna sahip yarı iletkenler olmasını sağlar. GNR'lerin bant boşlukları, litografik ve kimyasal yöntemlerle üretilen farklı genişliklerdeki GNR'lerle gözlemlenmiş, ancak taşıyıcı hareketliliği ve üretim zorlukları açısından grafenden farklılık göstermektedir. Çift katmanlı grafende elektrik alanları uygulanarak bant boşlukları oluşturulmuş, ancak bu boşluklar genellikle 400 meV'nin altında kalmıştır. FET uygulamaları için grafen nanoribbon (GNR) üretimi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilmiş, ancak bu yöntemler GNR'lerin genişliğine bağlı olarak direnç artışı

ve düşük frekansta elektriksel gürültü gibi istenmeyen özellikler göstermiştir. GNR tabanlı FET'lerin performansı, teorik çalışmalar ve çeşitli modellerle tahmin edilmiştir. Bu çalışmalar, verimli FET'lerin tasarımında önemli bilgiler sağlayarak gelecekteki gelişmeler için temel oluşturmuştur [96].

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO), yüzeylerindeki işlevsel gruplar sayesinde biyomedikal alanda geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir. Yüksek yüzey alanı, çeşitli biyomoleküllerle etkileşim sağlayan işlevsellikleri ve stabil  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri, bu malzemeleri ilaç taşıma sistemleri için uygun hale getirmektedir. Nanografen oksit (NGO), özellikle suya çözünmeyen ilaçların taşınmasında başarıyla kullanılmış ve polietilen glikol (PEG) ile kompleks oluşturularak hem çözünürlüğün hem de tedavi etkinliğinin artırıldığı gösterilmiştir. Benzer şekilde, doksorubisin (DOX) gibi kanser ilaçlarının hedefe yönelik taşınması için PEGylasyon veya folik asitle işlevselleştirilmiş grafen oksit (GO) kullanıldığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu tür sistemlerde, ilaç salınım mekanizmaları genellikle pH duyarlı olup, DOX'un PEG-GO komplekslerinden pH etkisiyle salındığı ve bu sistemlerin hücrel görüntüleme gibi ek avantajlar sunduğu bildirilmiştir. Bu özellikler, tedavi sürecini daha hedeflenmiş ve etkili hale getirmeyi amaçlamaktadır. Ayrıca, doğal polimerlerle işlevselleştirme, grafen oksidin (GO) çözünürlüğünü artırmak ve ilaç yükleme kapasitesini geliştirmek amacıyla kullanılmıştır. Bu yöntem, GO'nun biyolojik uyumunu iyileştirerek, ilaç taşıma sistemlerinin etkinliğini artırabilir. Kitosan ve jelatin gibi polimerlerle işlevselleştirilmiş GO, hem ilaç yükleme kapasitesini artırmış hem de kanser hücreleri üzerindeki toksisiteyi geliştirmiştir. Bunun yanında, manyetik nanohibritler hem manyetik alan hem de pH duyarlılığı göstererek özellikle tümör hedeflemede önemli bir potansiyel sunmuştur. Bu nanohibritler, tümörlerde uzun süreli salınım ve etkili ilaç taşıma sağlama kabiliyeti göstermiştir. Genel olarak, grafen tabanlı nanomalzemeler, yüksek ilaç taşıma kapasitesi, pH duyarlılığı, hedefleme kabiliyeti ve biyouyumlu özellikleri nedeniyle kanser tedavisinde umut vadeden araçlar olarak öne çıkmaktadır [104].

## 2.5. TNT ve Diğer Patlayıcı Bileşikler

Yunan Ateşi, Bizans İmparatorluğu tarafından 7. yüzyılda geliştirilen ve özellikle deniz savaşlarında etkili bir şekilde kullanılan bir ateşli silahtır. Patlayıcı malzemelerin tarihi, Arapların 673 ve 717 yıllarında Konstantinopolis'e yönelik kuşatmalarında

Yunan Ateşi'ni deneyimlemeleriyle başlamış ve bu silahı "Roma Ateşi" olarak adlandırmışlardır. Roma İmparatorluğu, çam reçinesi, nafta, kireç, kalsiyum fosfit ve kükürt karışımlarından ateşli silahlar geliştirmiştir. Çinliler (Tang Hanedanı), 904 yılında barutu icat etmiş ve bu keşif, 14. yüzyılda İngiltere'ye Roger Bacon aracılığıyla tanıtılmıştır. Dünyanın dört bir yanında, barutun silah ve mühimmat yapımında kullanımı büyük bir toplumsal etki yaratmış ve savaşların seyrini değiştirmiştir. Nitrogliserin, baruttan sonra patlayıcıların gelişimindeki önemli bir adım olmuştur. 1847'de İtalyan kimyager Ascanio Sobrero tarafından gliserin asidik nitrik ve sülfürik asitlerle işlenerek keşfedilmiştir. Ancak nitrogliserin, sıvı halde olduğu için mekanik şokla kolayca patlayabilen bir madde olduğundan kullanımı oldukça zordur. Bu durum, İsveçli mucit Alfred Nobel'i 1862 yılında, nitrogliserini inert bir emici malzemenin güvenli bir şekilde paketlenme yolunu aramaya itmiş ve böylece dinamit icat edilmiştir [105]. Bu süreç, barutun keşfiyle yeni bir döneme girmiş ve ardından kimyasal patlayıcıların geliştirilmesiyle devam etmiştir.

Detonasyon, bir patlayıcının hızla reaksiyona girerek büyük miktarda enerji açığa çıkardığı bir süreçtir. Bu, patlayıcı materyalin ses hızını aşan bir hızla yayılan şok dalgası oluşturmasıyla başlar ve aniden patlamasına yol açar. Detonasyon, patlayıcının kimyasal bileşenlerinin hızlı bir şekilde oksitlenmesi ve bu oksidasyonun enerjik bir şekilde gerçekleşmesi sonucu meydana gelir. Detonasyon, patlayıcı bir materyalin reaksiyona girmemiş halinin ses hızını aşan bir hızla ilerlediğinde gerçekleşir. Hava ortamındaki ses hızı, oda sıcaklığında yaklaşık 340 m/s iken, ses hızı, sıvı veya katı ortamlarda atom/moleküllerin daha yakın olması nedeniyle artar. Örneğin, su içinde 1500 m/s, odun içinde 3000 m/s veya alüminyumda 6400 m/s'ye kadar çıkabilir. Patlayıcılar, genellikle toz formunda hazırlanan ve patlama hızının 1000 ile 3000 m/s arasında olduğu kabul edilen maddelerdir. Bu hız, yoğun bir şekilde paketlenmiş alüminyum metalindeki ses hızından belirgin şekilde daha düşüktür. Bu bağlamda, patlayıcıların yüksek ve düşük detonasyon hızları arasındaki farkları ayırt etmek için genellikle 1000-3000 m/s aralığında bir deneme detonasyon hızı belirlenir [106].

Patlayıcılar, kendiliğinden yayılan bir parçalanma reaksiyonuna girerek ani bir ısı ve basınç salınımı meydana getirebilen kimyasal bileşiklerdir. Patlayıcılar, yanma hızlarına göre düşük veya yüksek patlayıcılar olarak sınıflandırılır. Düşük hızda yanan (cm/sn) düşük patlayıcılar, roket yakıtları, kara barutları vb. içerir. Saniyede kilometrelerce hızla patlayan yüksek patlayıcılar ise, kararlılıklarına göre üç ana sınıfa

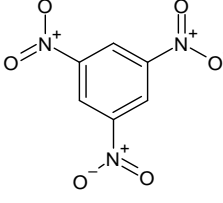
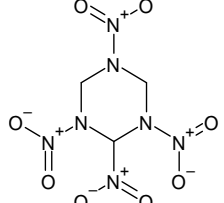
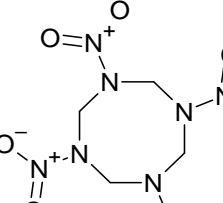
ayrılır: birincil, ikincil ve üçüncül patlayıcılar. Birincil patlayıcılar, ateşlemeye son derece duyarlıdır ve ısı, kıvılcım ya da sürtünme gibi en küçük uyarıcılara bile tepki verebilirler. Bu nedenle, genellikle çok güçlü değildir ve ikincil patlayıcıları başlatmak için ateşleme zincirlerinde kullanılırlar. Gümüş azid ( $\text{AgN}_3$ ), kurşun stiftat ( $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O})_2$ ) ve cıva fulminat ( $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ ) gibi maddeler, tipik birincil patlayıcılara örnek verilebilir. İkincil patlayıcılar ise, zayıf uyarıcılara karşı duyarsızdır ve patlamaları için güçlü bir şok gereklidir. Genellikle çok güçlü patlayıcılardır ve detonasyon hızları 6000 m/s'yi aşabilir. Askeri uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ikincil patlayıcılar arasında TNT ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$ , 2,4,6-trinitrotoluen), RDX ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ , heksahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin), HMX ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$ , oktaidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin), TATB ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ , 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen), tetril ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_8$ ), pikrik asit ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , 2,4,6-trinitrofenol) ve CL-20 ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ , hexanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitane) yer alır. Üçüncül patlayıcılar ise genellikle askeri ikincil patlayıcılardan daha düşük detonasyon hızlarına sahip, madencilik ve inşaat alanlarında yaygın olarak kullanılan patlayıcılardır. Amonyum nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ve yakıt yağının karışımından oluşan ANFO gibi maddeler, üçüncül patlayıcılar arasında sayılabilir [107, 108].

En yaygın kullanılan geleneksel patlayıcılar TNT, RDX ve HMX'dir. Daha iyi stabiliteleri, iyi patlama gücü ve biyolojik çözünürlükleri nedeniyle çevreye ciddi bir tehdit oluşturmaktadırlar.

Trinitrotoluen (TNT), kimyasal formülü  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$  ve moleküler ağırlığı 227,13 g/mol olan, renksizden sarımsı tonlara kadar değişebilen kristal yapıda bir patlayıcıdır. Hem askeri hem de endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. TNT'nin moleküler yapısı **Tablo 2.3**'te sunulmaktadır. TNT, stabil yapısı nedeniyle depolama sırasında güvenli bir şekilde saklanabilir ve taşıma esnasında güvenilir bir patlayıcı olarak bilinir. Erime noktası  $80,35^\circ\text{C}$  olan TNT, suda az çözünür ( $25^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık 130 mg/L) ve buhar basıncı düşüktür. TNT, zayıf asidik özellik gösterir ve hem nitrasyon reaksiyonlarında hem de kimyasal sentez süreçlerinde kararlılık sağlar. TNT, toluenin kararlı bir şekilde nitrasyonu ile elde edilir. TNT'nin suda çözünürlüğü düşük olduğundan, çevreye yayılma riski daha düşüktür, ancak çevreye sızması durumunda, toprak ve su ortamlarında uzun süre kalıcı olabilir. Patlayıcı olarak kullanımı sırasında termal stabilitesi ve kontrollü detonasyon özellikleri büyük avantaj sağlar. TNT'nin yoğunluğu 1,654 g/cc ve detonasyon hızı 6,9 km/s'dir. TNT'nin kimyasal yapısında

bulunan üç nitro grubu, ona yüksek enerji içeriği ve güçlü patlayıcılık özellikleri kazandırmaktadır. Ancak, darbe, sürtünme veya ısı gibi dış etkenlere karşı daha düşük duyarlılığa (hassasiyete) sahip olması, TNT'yi diğer yüksek performanslı patlayıcılara kıyasla daha güvenli hale getirir. Bu nedenle TNT, taşınması ve depolanması nispeten daha güvenli olan bir patlayıcı olarak yaygın şekilde tercih edilmektedir. TNT, aynı zamanda diğer patlayıcı maddelerle karıştırılarak çeşitli kompozit patlayıcı formülasyonlarında temel bileşen olarak kullanılmaktadır. Özellikle amatol ve torpeks gibi karışım patlayıcıların hazırlanmasında yaygın olarak tercih edilmekte, bu sayede hem patlayıcının performansı artırılmakta hem de kullanım amacına uygun özellikler elde edilmektedir.

**Tablo 2.3.** TNT, RDX ve HMX'in fizikokimyasal özellikleri [109].

Bileşik Adı	TNT (2,4,6-Trinitrotoluen)	RDX (Heksaahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin, Hekzogen)	HMX (Oktaahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin, Oktogen)
Kimyasal Yapı			
Moleküler Ağırlık (g/mol)	227.13	222.12	296.155
Kimyasal Formül	$C_7H_5N_3O_6$	$C_3H_6N_6O_6$	$C_4H_8N_8O_8$
Kaynama Noktası (°C)	240 (patlar)	234	438
Erime Noktası (°C)	80-82	204	276-280
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1.5-1.6	1.82	1.96
Buhar Basıncı (1 bar, 20°C)	$7.2 \times 10^{-9}$	$5.3 \times 10^{-12}$	$4.3 \times 10^{-17}$
Suda Çözünürlük (20°C, g/kg)	0.13	0.04	0.002
Etanolde Çözünürlük (20°C, g/kg)	12.3	1.5	-

**Tablo 2.3.Devam:** TNT, RDX ve HMX'in fizikokimyasal özellikleri [109].

<b>Asetonda Çözünürlük (20°C, g/kg)</b>	1090	83	28
<b>Henry Yasası Sabiti: kH (bar m<sup>3</sup>/mol)</b>	4.57 x 10 <sup>-7</sup> 1.1 x 10 <sup>-8</sup>	6.3 x 10 <sup>-8</sup> 1.96 x 10 <sup>-11</sup>	2.6 x 10 <sup>-15</sup>
<b>Oktaol/Su Dağılım Katsayısı (K<sub>ow</sub>)</b>	1.86	0.86	0.061

RDX, renksiz ve polikristalin yapıda, yüksek stabiliteye sahip bir nitramindir. Hem askeri hem de endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılan bu bileşik, "Royal Demolition eXplosive" (Kraliyet Yıkım Patlayıcısı) ifadesinin kısaltmasıdır. Ayrıca heksogen, siklonit, T4 ve kimyasal olarak siklotrimetilentrinitramin olarak da bilinir. RDX, düşük buhar basıncına (25°C'de 4.10 x 10<sup>-9</sup> mmHg) ve sınırlı bir su çözünürlüğüne sahiptir (25°C'de 59.8 mg/L). RDX, bozunma sürecinde aerobik, anaerobik ve indirgeme koşulları altında elektron verici olarak işlev görebilecek şekilde kolayca bozunur. RDX, depolama sırasında stabildir ve kimyasal formülü C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> olup, moleküler ağırlığı 222.12 g/mol'dür ve yapısı **Tablo 2.3**'te gösterilmiştir. Erime noktası 205°C olan RDX, suda daha az çözünür ve toprak partikülleri tarafından güçlü bir şekilde tutulmadığı için topraktan yer altı suyuna geçebilir. RDX, hegzamin ile derişik nitrik asit arasında gerçekleştirilen bir tepkime ile üretilebilir. Yapılan araştırmalar, yaygın patlayıcılar arasında RDX'in gücünün, nitrogliserinden sonra ikinci sırada olduğunu göstermektedir. RDX'in ortam koşullarında en kararlı formu olan alfa formu, 1.81 g/cc yoğunluğa ve 8.70 km/s'lik bir detonasyon hızına sahiptir. Bununla birlikte, RDX'in çökmesi sırasında beta form olarak projeksiyon yapılan herhangi bir metastabil faz doğrulanmamış, yalnızca termodinamik olarak kararlı alfa fazı elde edilmiştir.

RDX'e benzer şekilde, HMX de renksiz, polikristalin bir yüksek patlayıcı bileşiktir ve RDX'e kıyasla daha yüksek bir erime noktasına sahiptir. Bu nedenle, HMX'in adı farklı şekillerde "High Melting eXplosive" (Yüksek Erime Noktalı Patlayıcı), "High-velocity Military eXplosive" (Yüksek Hızlı Askeri Patlayıcı), "Her Majesty's eXplosive" (Majestelerinin Patlayıcısı) veya "High-Molecular-weight RDX" (Yüksek Molekül Ağırlıklı RDX) olarak kaydedilmiştir. Ayrıca oktojen olarak da adlandırılır ve kimyasal olarak siklotetrametilentetranitramin olarak bilinir. HMX'in kimyasal

formülü  $C_4H_8N_8O_8$  olup, moleküler ağırlığı 296.20 g/mol'dür ve ayrıntılar **Tablo 2.3**'te verilmiştir. HMX, azot ve karbon atomlarının alternatif pozisyonlarda olduğu sekiz üyeli bir halkadır ve her azot atomunda bir nitro grubu bulunur. İnsan yapımı bir kimyasal olan HMX, yüksek molekül ağırlığı sayesinde üretilmiş en güçlü kimyasal patlayıcılardan biridir. Ancak, yüksek üretim maliyeti nedeniyle, RDX'e kıyasla yüksek performansı dengelenmiştir. HMX'in yoğunluğu 1.902 g/cc olup, patlama hızı 9.11 km/s'dir ve erime noktası 276–286°C'dir. HMX, hegzaminin nitrik asit ve amonyum nitrat ile asetik anhidrit/asetik asit çözücüsünde nitrasyonu ile hazırlanabilir. HMX'in az miktarı, RDX'in sentezi sırasında da üretilir. Yaklaşık 279°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda, HMX şiddetle patlar. Bu nedenle, HMX askeri amaçlar için, nükleer cihazlardaki fisyon malzemelerini implode etmek, roket yakıtı bileşeni, plastik bağlı patlayıcı bileşeni ve top mermileri için patlayıcı şarj olarak kullanılır. HMX'in dört polimorfik formu olduğu tespit edilmiştir: alfa (ortorombik), beta (monoklinik), gama (monoklinik) ve delta (hegzagonal) formları. HMX'in gama formu, metastabil doğasını göstererek kolayca beta formuna dönüşme eğilimindedir. Alfa, beta ve gama fazları oda sıcaklığında kararlıdır, bunlar arasında beta formu, en yüksek yoğunluğa (1.91 g/cc) sahip olması, en kararlı olması ve darbelere karşı en düşük hassasiyete sahip olması nedeniyle en arzu edilen formdur [109].

## 2.6. Patlayıcı Tespitinde Kullanılan Yöntemler

Ulusal güvenlik ile ilgili artan endişeler, patlayıcı maddelerin tespiti konusunda yapılan araştırmaları hızlandırmış ve mevcut analitik yöntemlerin daha hızlı, daha hassas, daha ekonomik ve daha pratik hale getirilmesine olanak tanımıştır. Bu gelişmelerin temel amacı, patlayıcı maddelerin iz miktarlarının tespitine yönelik daha etkili, güvenilir ve kullanıcı dostu yöntemlerin geliştirilmesidir.

Havalimanları gibi kritik güvenlik noktalarında kullanılan geleneksel güvenlik önlemleri arasında metal dedektörleri ve X-ray cihazları önemli bir yer tutmaktadır. Ancak patlayıcı maddelerin çoğunun metal içermemesi, bu tür teknolojilerle tespit edilmesini güçleştirmektedir. Bu durum, terörist grupların metal nesnelere kaçınan yöntemlere adapte olmalarına ve metal içermeyen patlayıcıların kullanımına yönelmelerine neden olmuştur. Bu bağlamda, yalnızca metal tespiti üzerine odaklanan sistemlerin eksik kaldığı ve daha gelişmiş patlayıcı tespit yöntemlerine ihtiyaç duyulduğu açıktır.

Günümüzde kullanılan uçucu madde tespit yöntemleri arasında iyon hareketliliği spektrometresi (IMS) gibi teknolojiler dikkat çekmektedir. Bu yöntem, yüzeylerden alınan örneklerin (swab) analiz edilmesiyle çalışmakta ve rutin olarak el bagajlarının taranmasında kullanılmaktadır. Ancak bu yaklaşım, genellikle geniş alanlarda havada bulunan patlayıcı izlerini tespit etme konusunda yetersiz kalmaktadır. Havadaki patlayıcı izlerinin tespiti, özellikle birçok patlayıcının düşük buhar basıncına sahip olması ve bu maddelerin paketlenerek tespit önlenmeye çalışılması durumlarında daha da karmaşık hale gelmektedir.

Patlayıcı maddelerin tespitinde eğitilmiş köpeklerin kullanımı da önemli bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu köpekler, olağanüstü koku alma yetenekleri sayesinde, havada bulunan patlayıcı izlerini algılayarak güvenlik kontrollerinde destek sağlamaktadır. Özellikle geleneksel teknolojilerin yetersiz kaldığı durumlarda bu biyolojik sensörler, oldukça etkili bir alternatif sunmaktadır.

Son yıllarda, peroksit bazlı patlayıcıların artan kullanımı, bu maddelerin tespitine yönelik yeni yöntemlerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Ancak, mevcut kimyasal tanımlama tekniklerinin çoğu, patlayıcı maddeleri azot ve karbon içeriğine dayanarak tanımlamaktadır. Bu durum, kimyasal yapılarında azot içermeyen ve yalnızca peroksit grupları barındıran patlayıcıların tespitinde önemli bir engel oluşturmaktadır. Bu nedenle, peroksit bazlı patlayıcıların tespiti için daha özgün ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi, bu alandaki araştırmaların öncelikli hedeflerinden biri olmuştur [12].

### **2.6.1. Koku Tabanlı Tespit Yöntemleri**

- **Hayvanların Patlayıcı Tespiti Konusundaki Rolü**

Hayvanların patlayıcı tespit yetenekleri, günümüzde kullanılan birçok teknolojiyi geride bırakmakta ve bu nedenle hâlâ belirli alanlarda ihtiyaç duyulmaktadır. Biyolojik sistemlerin temel avantajlarından biri, aynı anda birden fazla hedef analiti gerçek zamanlı olarak tespit edebilmesidir. Ancak bu yöntemlerin önemli dezavantajları da bulunmaktadır.

Koku alma köpekleri, patlayıcı tespitinde yaygın olarak kullanılmakta olup hızlı, yönlü ve gerçek zamanlı tarama yapabilme özellikleriyle öne çıkar. Ancak bu yöntem, oldukça zaman alıcı ve maliyetli eğitim süreçleri gerektirir. Eğitim süreci birkaç ay sürebilirken, eğitici ile köpek arasındaki etkileşim, köpeğin performansını

etkileyebilir. Ayrıca, çevresel koşullar da köpeklerin performansında belirgin bir azalmaya yol açabilir. Örneğin, aşırı sıcaklık gibi koşullar, köpeklerde artan solunum hızı (panting) nedeniyle patlayıcı tespit yeteneklerini önemli ölçüde sınırlayabilir.

Fareler ise düşük maliyetli olmaları ve hafif yapıları nedeniyle kara mayını tespitinde avantaj sağlar. Ancak farelerin de çevresel koşullara karşı hassasiyeti bulunmaktadır ve büyük ölçekte kullanılmaları lojistik açıdan zorluk yaratabilir. Bal arıları gibi böcekler, düşük maliyet ve kısa eğitim süreleriyle öne çıksa da, hava koşullarından etkilenmeleri ve geceleri çalışamamaları gibi dezavantajları vardır. Ayrıca, insanların bulunduğu tarama ortamlarında kullanımları sınırlıdır. Örneğin, bal arıları, yoğun insan faaliyetinin olduğu bölgelerde güvenilir bir tespit sistemi oluşturamaz [12, 110, 111].

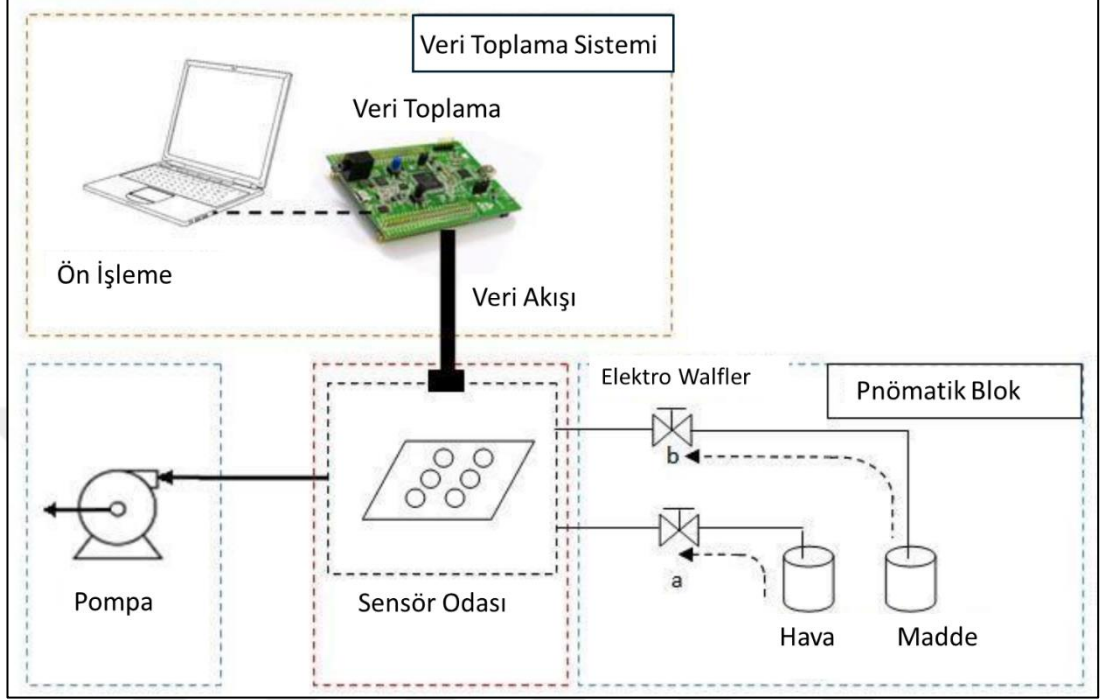
Biyolojik sistemlerin diğer bir zorluğu ise sürdürülebilirliktir. Hayvanların bakım gereksinimleri, lojistik zorlukları ve performanslarının değişkenliği, bu yöntemlerin geniş ölçekli uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Ayrıca, biyolojik sistemlerin doğruluğu, eğitildikleri kimyasal kokular ve bu kokuların karışımları üzerindeki duyarlılıklarına bağlıdır. Örneğin, Lazarowski ve Dorman'ın yaptığı bir çalışmada, köpeklerin eğitimde kullanılan karışımlardaki kokuları tanıma yeteneğinin sınırlı olabileceği ve bu durumun tespit doğruluğunu olumsuz etkileyebileceği gösterilmiştir [112].

#### • Elektronik Burunların Patlayıcı Tespitindeki Rolü

Memelilerin koku alma duyusundan ilham alınarak geliştirilen elektronik burun (EB) cihazları, kimyasal ve biyolojik sensör dizilerini gelişmiş desen tanıma sistemleri ile birleştiren yapay cihazlar olarak öne çıkmaktadır. İlk olarak 1982 yılında Dodd ve Persaud tarafından sistematik bir şekilde tanıtılan bu cihazlar, uçucu bileşiklerin niteliksel ve niceliksel analizinde önemli bir araç haline gelmiştir. Elektronik burunlar, kokuları ayırt etmek ve sınıflandırmak için memelilerin koku alma sistemini taklit eden yenilikçi bir teknoloji olarak dikkat çekmektedir.

Elektronik burunlar, genellikle üç ana bileşenden oluşmaktadır (**Şekil 2.18**): bir pnömatik blok, bir sensör dizisi ve bir veri toplama sistemi. Pnömatik blok, insanın solunum sistemini taklit ederek ortam havasını veya numuneyi sensör odasına taşır. Bu süreçte, numune ve ortam havası arasındaki geçiş, elektromanyetik valfler ile sağlanır. Ölçüm sonrası sensör odasının temizlenmesi, numunelerin karışmasını

önlemek için kritik bir aşamadır ve temizleme süresi yapılan testler sonucunda belirlenmektedir [113].



Şekil 2.18: Elektronik burun şeması

Sensör odası, havadaki uçucu bileşiklere duyarlı sensörlerin bulunduğu bir kimyasal diziden oluşmaktadır. Bu sensörler, metal oksit (MOX), iletken polimerler, piezoelektrik kristaller ve fiber optik gibi çeşitli malzemelerden üretilmektedir. Uçucu maddeler sensör dizisine maruz bırakıldığında, her bir sensörün ürettiği elektrik sinyalleri, ilgili maddenin karakteristik bir "koku parmak izi" oluşturmasını sağlar. Bu parmak izleri, bilinen kokuların veri tabanına eklenir ve bir desen tanıma sistemi ile eğitilir. Böylece, sistem daha sonra karşılaştığı bilinmeyen kokuları sınıflandırabilir ve tanımlayabilir.

Veri toplama sistemi, sensörlerden gelen sinyalleri okunabilir bir formata dönüştürür ve yazılım yardımıyla analiz eder. Bu analiz sürecinde, desen tanıma algoritmaları, temel bileşen analizi (PCA), ayırım işlevi analizi, kümeleme analizi ve yapay sinir ağları gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu teknolojinin en büyük avantajlarından biri, kullanıcı dostu, maliyet etkin ve müdahale gerektirmeyen bir numune alma tekniği sunmasıdır. Nesnelerin İnterneti (IoT) gibi modern teknolojilerle entegre edildiğinde,

elektronik burunlar, çok bileşenli ve gerçek zamanlı analizler için geniş bir uygulama alanı bulmaktadır.

Elektronik burunlar, endüstriden sağlık sektörüne kadar geniş bir yelpazede kullanılmakta olup, özellikle uçucu bileşiklerin tespiti ve sınıflandırılmasında güvenilir bir laboratuvar cihazı olarak kabul edilmektedir. İnsan burnunun hâlâ tüketici ürünlerinin kokusunu karakterize etmekte birincil araç olduğu göz önüne alındığında, elektronik burun teknolojisi, bu süreci standardize eden ve daha hassas hale getiren bir alternatif sunmaktadır [114, 115].

### **2.6.2. Spektroskopik Teknikler ile Patlayıcı Tespiti**

Terahertz (THz) spektroskopisi, 0.1–10 THz frekans aralığındaki elektromanyetik radyasyonu kullanarak moleküllerdeki dönme ve titreşim geçişlerinin yanı sıra yoğun fazlı malzemelerde gözlenen kolektif titreşim ve torsiyon modlarını analiz edebilen güçlü bir karakterizasyon tekniğidir. Bu teknolojinin en çarpıcı avantajlarından biri, plastikler, kâğıt, tekstil ürünleri, seramikler ve ambalaj malzemeleri gibi birçok yaygın bariyer malzemesini kolaylıkla geçebiliyor olmasıdır. Bu özelliği sayesinde, THz spektroskopisi, temas gerektirmeyen ve tahribatsız analiz uygulamaları için oldukça elverişli bir araç olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca, THz radyasyonunun düşük enerji seviyeleri biyolojik olarak güvenli kabul edilir, dolayısıyla taranan hedef, zararlı fotoiyonizasyon etkilerine maruz kalmaz.

Patlayıcılar, ilaçlar ve biyolojik materyaller, terahertz frekans aralığında kendilerine özgü emilim özelliklerine sahiptir. Bu özellikler, moleküller arası ve molekül içi titreşimlerden kaynaklanan, her bir maddeye özgü “spektral parmak izi” niteliğinde benzersiz soğurma desenlerinin oluşmasına neden olur. THz spektroskopisi, özellikle moleküllerin geniş genlikli titreşim modlarını analiz etme yeteneği sayesinde, moleküler düzeydeki yapısal hareketlerin dinamiklerini ortaya koyar ve moleküler yapının daha derinlemesine anlaşılmasını sağlar. Düşük frekanslı titreşim modları, moleküllerin boyutu ve uzun menzilli düzeni üzerinde belirgin bir etkiye sahip olup, bu durum analizlerde avantaj sunar.

THz zaman alanı spektroskopisi (THz-TDS) ise, 0.2–3 THz frekans aralığında çeşitli numunelerin kompleks geçirgenliğini ölçmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Ultra kısa lazer darbeleriyle daha yüksek frekans aralıklarına da

ulaşılabilmektedir. THz-TDS, örnekten geçen elektromanyetik dalganın elektrik alan vektörünü gerçek zamanlı olarak tespit ederek ayrıntılı bilgiler sunar. Lazer darbeleri, pompa ve prob ışınlarına ayrılarak GaAs foto-yüksek iletken anten tarafından THz darbeleri üretir. Bu lazer darbeleri, örnekten geçtikten sonra prob ışınıyla birleşir ve elde edilen sinyal, bir kilitleme amplifikatör yardımıyla güçlendirilerek bilgisayar ortamında işlenir [116].

Lazerle İndüklenmiş Bozunma Spektroskopisi (Laser-induced breakdown spectroscopy- LIBS), patlayıcı maddelerin uzaktan tespiti için gelişmiş bir spektroskopik tekniktir. Bu yöntem, kısa ve yüksek güçlü lazer darbeleri ile malzeme yüzeyinde dielektrik bozunma oluşturarak plazma üretir. Plazma, molekülleri, iyonları ve atomları parçalayarak, özgün dalga boylarında fotonlar yayar. C, N, O ve H gibi elementlerin emisyon çizgilerinin yoğunluk oranları, patlayıcının kimyasal yapısını belirlemeye yardımcı olur. LIBS, rnek hazırlığı gerektirmeden hızlı ve uzak mesafelerden tespit yapılabilmesini sağlar.

Son on yılda, uzaktan patlayıcı tespiti için çeşitli LIBS cihazları geliştirilmiştir. Lopez-Moreno ve ekibi, bir araba kapısında 30 metre mesafeden TNT, RDX ve C-4' algılayabilen taşınabilir bir LIBS cihazı geliştirmiştir (**şekil 2.19**). Sahada yapılan ölçümlerde, patlayıcıların spektral imzalarının diğer emisyon kaynakları arasında tanımlanabilirliği zorluk oluşturur. Bu zorlukları aşmak için, araştırmacılar patlayıcıları tespit etmek amacıyla bir akış şeması tabanlı spektral analiz yöntemi geliştirmiştir.



**şekil 2.19:** Patlayıcı tespiti için kullanılan arabaya monte edilmiş ara LIBS aleti [117].

LIBS'nin sahada kullanımı, bazı teknik zorlukları da beraberinde getirmektedir. Özellikle, spektrumların deneysel koşullara büyük ölçüde bağımlı olması, analiz sürecini karmaşıktırılmaktadır. Alt tabaka malzemesinin özellikleri, çevredeki atmosferik koşullar ve lazer parametreleri gibi faktörler, plazmanın davranışını etkileyerek spektral analizde belirsizliklere yol açabilir. Ayrıca, plazma içinde organik maddelerin yeni türler oluşturarak farklı spektral emisyonlar üretmesi, sonuçların doğruluğunu zorlaştırabilir. Bunun yanı sıra, LIBS cihazlarında kullanılan yüksek güçlü lazer darbeleri göz sağlığı açısından risk oluşturabilmektedir [117].

Raman spektroskopisi, patlayıcıların moleküler yapısına dayalı olarak tespit edilmesinde yaygın olarak kullanılan güçlü bir spektroskopik tekniktir. Raman saçılımı ilkesine dayanan bu yöntem, özellikle nitroaromatik patlayıcılar ve benzeri bileşiklerin tespitinde yüksek düzeyde hassasiyet ve seçicilik sunmaktadır. Raman spektroskopisinin geliştirilmiş bir formu olan Yüzey Artırılmış Raman Spektroskopisi (SERS), yüzey plazmon rezonansı etkisiyle Raman sinyallerinin önemli ölçüde güçlendirilmesini mümkün kılar. En yaygın olarak çalışılan patlayıcı, genellikle mayınların hazırlanmasında kullanılan TNT'dir. SERS ile TNT tespiti için rapor edilen çeşitli metodolojiler şunlardır:

- **Hibrit ince filmler:** Seçici ve oldukça hassas [100 femtomolar (fM) seviyesinde] olan patlamış mısır şeklindeki tek duvarlı karbon nanotüplerin altın nanoparçacıklarla (AuNP) işlevselleştirilmesiyle oluşturulan hibrit ince filmler,
- **Yüksek düzenli altın yüzeyler:** Basit bir damla-buharlaştırma yöntemiyle üretilmiş,  $10^{-9}$  M seviyesinde algılama sınırına (LOD) sahip altın yüzeyler,
- **Sistein modifiye AuNP tabanlı yüzeyler:** TNT'yi etiket kullanmadan tanıyabilen ve sulu çözelti içinde 2 pikomolar (pM) seviyesinde algılama yapabilen yüzeyler.

SERS'in patlayıcı tespitindeki kullanımı, milyarda bir (ppb) seviyesinin altındaki buhar veya çözelti hâlindeki patlayıcı izlerinin belirlenmesine olanak tanıyan yüksek hassasiyetiyle dikkat çekmektedir. Örneğin, Piorek ve arkadaşları (2007) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, 4-aminobenzentiyol (4-ABT) izlerinin tespiti amacıyla bir SERS temelli "elektronik burun" cihazı geliştirilmiştir. Bu çalışmada, 4-ABT

molekülleri öncelikle suda çözündürülerek mikroakışkan kanallara enjekte edilmiş ve ardından sıvı, belirli bir sıcaklıkta sabitlenmiştir. Bu işlem, sıvının yoğunlaşmasını sağlayarak gümüş kolloidal çözelti ile sürekli bir akış oluşturmuştur. Bu sayede atmosferdeki ve sıvı ortamındaki 4-ABT molekülleri, amino veya tiyol grupları aracılığıyla gümüş yüzeyine güçlü biçimde bağlanmış ve nanoparçacıklar üzerine etkin bir şekilde adsorbe olmuştur. Molekülün her iki ucundan yapılan bağlanma, dimer oluşumlarına yol açmış ve bu dimerler güçlü bir SERS sinyali üretmiştir. Bu sistem, 4-ABT molekülünün tespitinde etkili bir şekilde çalışmış ve aynı sensör daha sonra TNT'nin bir yan ürünü olan dinitrotoluen (DNT) tespiti için de uygulanmıştır. DNT, TNT'den daha uçucu olduğu için gaz fazında daha kolay tespit edilebilmiştir. 4-ABT molekülündeki gibi, DNT de iki nitro grubuna sahip olduğundan, gümüş kolloidal çözeltiyle bağlanarak dimerler oluşturmuş ve güçlü bir SERS sinyali üretmiştir. DNT'nin hava içinde 1 ppb gibi düşük bir konsantrasyonda tespit edilebildiği belirtilmiştir. Ancak, SERS sinyali 8 dakika sonra doyuma ulaşmış ve daha fazla tespit yapılamamıştır. Bu durum, SERS yönteminin zaman içinde sınırlı kalabileceğini ve bazı koşullarda tespit kapasitesinin azalabileceğini göstermektedir.

Bir diğer önemli çalışma, H. Wackerbarth ve arkadaşları (2010) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, TNT ve triasteton triperoksit (TATP) tespiti için daha basit bir SERS sensörü geliştirilmiştir. TATP, suç faaliyetlerinde sıklıkla kullanılan ve kolayca sentezlenebilen bir patlayıcıdır. Wackerbarth ve ekibi, sensörü 200 K'ye soğutulmuş bir Klarite örneği ve vakum pompalı bir odadan oluşturmuşlardır. Bu sensör, analiz edilen maddeleri soğuk yüzeylere adsorbe ederek tespit etmektedir. Sensör, TATP'yi 100 ppm'nin altında bir tespit sınırı ile başarıyla tespit edebilmiştir. Bu çalışma, patlayıcıların düşük konsantrasyonlarda bile etkili bir şekilde tespit edilmesini sağlayan basit ve düşük maliyetli bir sensör tasarımını sunmaktadır. Ancak, soğutulmuş yüzeylere dayalı bu sensörlerin taşınabilirlik açısından bazı sınırlamaları vardır. Soğutma gereksinimi ve ek donanım, sensörlerin saha ortamlarında uygulanabilirliğini zorlaştırabilir [118–120].

1960'lı yıllarda, patlayıcı tespiti büyük ölçüde köpeklerin koku alma yeteneklerine ve Elektron Yakalama Dedektörü (ECD- Electron Capture Detector) tabanlı cihazlara dayanıyordu. ECD, iyon hareketliliği spektrometresi (IMS- Ion Mobility Spectrometer) ile ortak bir iyon kaynağı olarak  $^{63}\text{Ni}$  kullanıyordu. 1972 yılında Graseby Dynamics, Ltd., nitrasyonlu organik patlayıcılara karşı yüksek hassasiyetli

bir ECD tabanlı dedektör geliştirdi. 1973 yılında ise Franklin GNO Corporation, IMS kullanarak patlayıcılara karşı son derece hassas bir yanıt elde etti. Bu gelişmeler IMS'nin patlayıcı tespitindeki potansiyelini ortaya koymuş ve teknik daha da geliştirilmiştir. 1970'lerin sonlarına doğru, IMS ticari alanda patlayıcı tespiti için kullanılmaya başlandı. Ancak, özellikle 1988'deki Lockerbie olayının ardından, patlayıcıların havayolu güvenliği için tespiti öncelikli hale gelmiştir. IMS sistemleri, patlayıcı parçacıklarının tespit etmek amacıyla geliştirilmiştir. Bu dönemde, patlayıcı parçacıklarının algılanması için IMS sistemlerine dayanan cihazlar yaygınlaştırılmıştır. 1990'da Ionscan® ve 1994'te Itemizer® gibi cihazlar, havaalanlarında rutin güvenlik kontrolleri için kullanılmak üzere piyasaya sürülmüştür. Bu sistemler, genellikle bir kumaş veya kağıt örneği kullanarak numune alır, bu örnek, daha sonra termal desorpsiyon ile buharlaştırılır ve IMS cihazına iletilir. IMS'nin patlayıcı tespitindeki üstünlükleri arasında yüksek hızda örnek ayrımı (milisaniyelerle) ve yüksek hassasiyet yer almaktadır. Bu özellikler, IMS'yi havalimanlarında, güvenlik alanlarında ve askeri alanda tercih edilen bir teknoloji haline getirmiştir. IMS'nin taşınabilir sistemleri, patlayıcı tespiti uygulamalarında önemli bir yenilik olmuştur. 1997'de Ion Track Instruments, Vaportracer® adlı taşınabilir bir IMS dedektörü piyasaya sürmüştür. Graseby'nin GVD4® ve GVD6® gibi taşınabilir IMS sistemleri, patlayıcı buharlarını tespit etmek için geliştirilmiştir. Barringer firması, 1999 yılında Sabre® adlı taşınabilir bir dedektör üretmiştir. Bu cihaz, hem parçacık tespiti hem de buhar “koklama” modunda çalışabilen bir İyon Mobilite Spektrometrisi (IMS) cihazı olarak tasarlanmıştır. IMS teknolojisinin taşınabilirliği ve hızlı yanıt süresi, özellikle patlayıcıların hızla tespit edilmesi gereken durumlarda büyük avantajlar sunmaktadır. Bu özellik, acil durumlarda ve sınır güvenliğinde patlayıcıların hızlıca tespit edilmesinin kritik olduğu durumlarda önemli bir rol oynamaktadır. Son yıllarda IMS, su gibi farklı ortamlarda patlayıcı tespiti için de kullanılmaya başlanmıştır. IMS'nin kullanımı, su örneklerinde patlayıcıları izole etmek ve analiz etmek için geliştirilmiş olan katı faz ekstraksiyon (SPME) teknikleri ile genişlemiştir. Özellikle Halifax'taki Bedford Basin'de yapılan bir çalışmada, 1917 ve 1946 yıllarındaki patlamalardan sonra suya sızan patlayıcıların izleri, IMS ile tespit edilmiştir. Özellikle Halifax'taki Bedford Basin'de gerçekleştirilen bir çalışmada, 1917 ve 1946 yıllarındaki patlamalardan sonra suya sızan patlayıcıların izleri, IMS yöntemi ile tespit edilmiştir. Bu yöntem, su ortamında patlayıcıların izlerini son derece düşük konsantrasyonlarda tespit edebilme yeteneğine sahiptir [121, 122].

Bruker, patlayıcı algılamada iyon mobilite spektrometrisi (IMS) teknolojisini kullanan çeşitli sensörler sunmaktadır. Bruker'ın IMS tabanlı patlayıcı algılama sensörleri arasında RAID-P, RAID XP, RAID-M100plus, RoadRunner ve DE-tector flex bulunmaktadır (Şekil 2.20 (a-e)) [123].



**Şekil 2.20:** Bruker'ın IMS teknolojisiyle çalışan patlayıcı algılama sensörleri a) RAID-P, b) RAID XP, c) RAID-M100plus, d) RoadRunner ve e) DE-tector flex.

### 2.6.3. İleri Sensör Teknolojileri

Patlayıcıların tekrarlanabilir şekilde tespiti, güvenlik uygulamaları açısından önemli bir zorluktur. Bu sorunu çözebilecek bir yaklaşım, düşük maliyetli, taşınabilir ve yüksek özgülüğe sahip sensörler geliştirmektir. Bu sensörler, immobilize edilmiş aktif tür (örneğin bir enzim) kullanarak, patlayıcıyı seçici bir şekilde tanıyabilir. Bu tanıma süreci, optik, elektrokimyasal veya diğer dönüşüm teknikleri ile ölçülebilir bir değişime dönüştürülür. Bu değişim, örneğin elektrot yüzeyinde ölçülen elektron üretimi gibi bir sonucu doğurabilir. Ancak, duyarlılık hala önemli bir sorun teşkil etmektedir, çoğu sensör, patlayıcı buharlarının düşük seviyelerini tespit etmekte zorlanmaktadır. Bu nedenle, gelecekteki araştırmalar, sensörlerin duyarlılığını, güvenilirliğini ve tekrarlanabilirliğini artırmaya odaklanmaktadır.

Kimyasal sensörlerin prensibi basittir: patlayıcı buharıyla seçici bir kimyasal reaksiyona giren kimyasal bir madde kullanılarak, renk değişikliği veya iletkenlik gibi gözlemlenebilir bir ürün elde edilir. TNT, elektron çeken nitro gruplarıyla türetilmiş bir aromatik halkadan oluşan bir sistemdir. Bu, elektron verebilen sistemlerle yük transferi kompleksleri oluşturmasını sağlar. Örneğin, TNT'nin bazlarla reaksiyona

girmesi, belirgin renk değişikliklerine yol açar. Bu tür sistemler ticari olarak kullanılmaktadır, örneğin, EXPRAY ve DROPEX sistemlerinde şüpheli yüzeyler (giysiler, paketler vb.) özel bir test kağıdı ile silinir ve ardından kağıt, tescilli aerosollerle spreyleneir. Renk değişiklikleri, patlayıcının iz miktarlarının varlığını gösterir. Her bir aerosol ile gelişen renge bakılarak, patlayıcının varlığı ve kimliği belirlenebilir. Hedefler arasında TNT, DNT, plastik patlayıcılar ve nitratlar bulunur. TNT ile reaksiyona girmesi için uygun bir baz, organik amino grubudur ve bu grup, silikon nanotel modifikasyonu ile elektrokimyasal sensörler geliştirmek için kullanılmıştır. Bu sensörler, su içinde sub-femto molar seviyelerde TNT tespit edebilir. Diğer araştırmacılar, amin grupları ve floresan boyalar ile silika nanoparçacıklarını modifiye etmişlerdir. Amin grupları TNT'yi bağlar ve bu da boyaaların floresansını söndürerek, TNT'nin çözeltide 1 nmol/L seviyesinde ve havada birkaç ppb TNT buharı seviyesinde tespit edilmesine olanak tanır. Diğer kimyasal sensörler, iletken polimerlere dayalı olanlardır. Son örneklerden biri, polianilin tabanlı elektrokimyasal bir sensördür. Bu sensör, polipeptit ile birlikte elektrot üzerinde nanolifli bir kompozit olarak depo edilmiştir. Polipeptit içindeki amino grupları, elektron eksikliği olan türlerle kompleksler oluşturur, bu da TNT'nin iletken polimerin yakınında immobilize olmasını sağlar ve adsorptif stripping voltametri ile çözeltide belirlenmesini sağlar. Diğer araştırmacılar, polianilin ve karbon nanotüplerinin kompozitini kullanarak TNT de dahil olmak üzere nitroaromatik buharların tespitini gerçekleştirmiştir. Polianilin'in amin grubu, TNT ile yük transferi kompleksi oluşturarak polimerin elektriksel direncinde bir artışa yol açar. Bir diğer iletken polimer, polieter tiofen (PEDOT) olup, iki altın elektrot arasına iletken bir nanotel oluşturacak şekilde depo edilebilir. Bu elektriksel bağlantıyı bir iyonik sıvı ile kaplamak, sistemin havadan TNT buharını adsorbe etmesine ve ardından TNT'nin elektrokimyasal indirgenmesini, ayrıca indirgenme ürününden kaynaklanan polimer nano bağlantısındaki iletkenlik değişikliğini aynı anda ölçmesine olanak tanır. Bu sensör, birkaç dakika içinde TNT'yi trilyonlarca parçadan bir seviyede tespit edebilir ve çeşitli interferanlarla birlikte çalışabilir [12].

Elektrokimyasal sensörler, kimyasallarla etkileşime giren elektrotlar aracılığıyla geçen bir elektrik akımının neden olduğu sinyal değişikliklerini tespit eden sensörlerdir. Bu sensörler üç ana gruba ayrılabilir: (1) potansiyometrik (voltaj ölçümü), (2) amperometrik (akım ölçümü) ve (3) kondüktometrik (iletkenlik ölçümü).

Elektrokimyasal yöntem, diğer elektriksel yöntemlerden farklı olarak, patlayıcıların veya onların bozunma ürünlerinin kimyasal modifikasyonuna dayalı ölçümler içerir. Bu yaklaşım, belirli bir özgüllük vadetmektedir. Elektrokimyasal yöntemin temel gerekliliği, tespit edilen kimyasaldan bir elektron çıkarıldığında veya enjekte edildiğinde yük dengesini korumak için hareketli bir elektrolitin varlığıdır. Nitroaromatik patlayıcıların doğal redoks özellikleri, bu yöntemle tespit için ideal adaylar olmalarını sağlamaktadır. Masunaga ve arkadaşları, yüzey polarizasyonu kontrol yöntemiyle DNT ve TNT gibi nitroaromatik bileşikleri tespit etmeye çalışmıştır. Bu yöntemde, patlayıcı bileşiklerin adsorbe olduğu bir elektrot yüzeyinin elektrokimyasal empedansı ölçülmüştür. Sistem, alt  $\mu\text{M}$  seviyesinde tespit sınırlarına ulaşmıştır. Ayrıca, nitroaromatik bileşiklere özgüllük ve duyarlılığı artırmak amacıyla elektrot yüzeyi, nitroaromatik bileşiklerle yük transfer kompleksi oluşturan bir aren olan antrasen ile modifiye edilmiştir. Bu yöntem, kara mayınlarının tespiti için sensörlerin geliştirilmesinde kullanılabilir. Kalın film elektrotlar, TNT ve RDX ölçümü için voltametrik sensörlerin üretiminde de kullanılmıştır. Bu elektrokimyasal sistemin tespit sınırı, Empore SDB-RPS membranları ile bir katı faz ekstraksiyon (SPE) protokolü birleştirilerek önemli ölçüde artırılmıştır. Bu çalışma, ekran baskılı karbon elektrotları incelemek, kullanmak ve optimize etmek için yeni bir yöntem geliştirilmesine yol açmıştır. Aynı zamanda, yaban turpu peroksidaz enzimi (HRP) kullanılarak TNT'nin uzaklaştırılması için girişimlerde bulunulmuştur. Reaksiyon, sirküle eden bir yığın modunda çalışan elektrokimyasal bir yataklı akış reaktöründe gerçekleşmiş ve in situ üretilen hidrojen peroksit yardımıyla optimize koşullarda 44  $\mu\text{M}$  TNT'nin oksidasyonu ve detoksifikasyonu sağlanmıştır. Ly ve arkadaşları, cıva filmi (MF) ile kaplanmış bir cam karbon elektrot (GCE) kullanarak RDX'in analizi için kare-dalga sıyırma voltametrisi yöntemini kullanmıştır. RDX'in iki farklı konsantrasyon aralığında doğrusal yanıt verdiği tespit edilmiştir: düşük konsantrasyon aralığı  $0.2\text{--}10\text{ mg L}^{-1}$  ve yüksek konsantrasyon aralığı  $10\text{--}100\text{ mg L}^{-1}$ . Tespit sınırı  $0.12\text{ mg L}^{-1}$  olarak bulunmuş ve yöntem, çeşitli toprak örneklerinde RDX tespiti için uygulanmıştır [124].

Biyolojik koku alma duyusunu taklit ederek, patlayıcı bileşiklere yüksek seçicilikle bağlanabilen biyopolimer dizileri oluşturmak mümkündür. Yüksek afiniteye sahip biyomimetik tanıma bileşenleri, aptamerler, antikorlar, moleküler baskılı polimerler (MIP'ler) ve peptitler gibi çeşitli biyomoleküllerden oluşur. Bu bileşenler, geniş bir

hedef ligand yelpazesi için spesifik ve çok fonksiyonlu reseptörlerin geliştirilmesine olanak tanır. Aptamerler, biyosensörlerde tanıma bileşeni olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve daha düşük maliyetli, hızlı ve basit tespit yöntemleri sunar. Günümüzde geliştirilen aptasensörlerin çoğu, etiketlenmiş aptamerlere dayanmaktadır ve bu tasarım, sensörlerin hassasiyetini ve seçiciliğini artırmaktadır [125].

Aptamerler, hedef moleküllere yüksek spesifiklikle bağlanabilen tek sarmallı oligonükleotid molekülleridir. Spesifik aptamerler, genellikle rastgele dizilmiş oligonükleotidlerden elde edilir ve bu süreç, sistematik ligand evrimi ve üstel zenginleştirme (SELEX) yöntemiyle gerçekleştirilir. SELEX prosedürü, kısa oligonükleotidlerin hedef molekülle yüksek afinite ve spesifiklik gösteren üç boyutlu yapılar oluşturarak etkileşime girmesine dayanır. SELEX ile hedef molekül için DNA kütüphanesinden aptamerlerin seçimi genellikle bağlanma kompleksinin oluşumu, bağlanmayan fraksiyonların ayrılması ve polimeraz zincir reaksiyonu ile amplifikasyonu içerir [126]. Priyanka ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, rastgele oligonükleotid havuzundan yüksek özgüllüğe sahip aptamerlerin seçimi için SELEX yöntemi kullanılmış ve geleneksel SELEX yöntemlerinin karmaşıklığını azaltmak ve daha etkili bir süreç geliştirmek için mikro-plaka tabanlı modifiye edilmiş bir SELEX yöntemi önerilmiştir. Bu yöntemde, DNA aptamerlerinin seçimi, streptavidin ile işaretlenmiş altın nanoparçacıkları aracılığıyla gerçekleştirilmiş ve bu nano-biyoprobların yardımıyla bağlanma afinitesi yüksek olan aptamerler izole edilmiştir. Sonuç olarak, geliştirilen aptamerlerin özgüllüğü ve hassasiyeti anti-TNT antikörlerine eşdeğer bulunmuş, bu da aptamerlerin güvenilir ve uygun maliyetli alternatifler olduğunu göstermiştir. Ayrıca, seçilen aptamerlerin kullanıldığı elektrokimyasal bir aptasensör geliştirilmiştir. Bu sensör, TNT'nin kare dalga voltametri (SWV) yöntemiyle algılanmasında kullanılmıştır [127].

Son zamanlarda, peptitler, antikörler için alternatif biyosensör malzemeleri olarak kullanılmaya başlanmıştır. Peptitler, antikörlerin bağlanma bölgelerine göre tasarlanan, belirli diziler için taranan ve kimyasal yöntemlerle sentezlenen kısa amino asit zincirleridir. Bu peptitler, analitler ve antikörler arasındaki özgül moleküler tanıma mekanizmalarını taklit eder. Peptitlerin stabil yapıları, doğal antikörlere kıyasla uzun süreli depolama ve zorlu koşullarda kullanım imkanı sağlar. Bu nedenle, peptitler biyosensörlerin geliştirilmesi için umut verici adaylardır [127]. Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) tespiti için taşınabilir ve akıllı telefon

tabanlı bir biosensör platformu geliştirmiştir. Ekran baskı elektrotları, TNT'ye özgü peptitlerle modifiye edilerek, TNT'nin tespiti için empedans izleme yöntemiyle kullanılabilir bir biosensör oluşturulmuştur. Bu sensör, modifiye edilmiş elektrotların empedans yanıtlarını taşınabilir bir cihaz aracılığıyla toplayıp, bluetooth ile akıllı telefona ileterek, gerçek zamanlı olarak TNT konsantrasyonunu ölçebilmiştir. Geliştirilen sistem,  $10^{-6}$  M kadar düşük TNT konsantrasyonlarını tespit edebilmiş ve TNT'yi diğer kimyasallardan yüksek özgüllekle ayırt edebilmiştir [128].



## 3. KULLANILAN KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

### 3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektroskopisi (EDS) İncelemesi

Tüm numunelerin iletkenliğini artırmak amacıyla, görüntüleme öncesinde sıçratma (sputter) yöntemiyle çok ince bir altın tabakası ile kaplama işlemi uygulanmıştır. Üretilen numunelerin yüzey ve kesit alanları, Phillips XL 30 SFEG marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. SEM'e entegre bir Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS) cihazı, yüzeydeki elementlerin kimyasal bileşimlerini analiz etmek için kullanılmıştır. İnceleme sırasında hem noktasal hem de çizgisel analizler gerçekleştirilmiştir.

GO numunelerinin yüzey morfolojisi ve C/O oranlarını belirlemek amacıyla SEM/EDS mikroyapı karakterizasyonu yapılmıştır. SEM, yüzeyin mikroskobik görüntülerini elde ederek kesit alanı üzerinde film kalınlığı hakkında bilgi sağlar. EDS ise yüzeydeki elementlerin kimyasal bileşimlerini analiz ederek C/O oranını tespit eder.

### 3.2. X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizi

Grafit, toz haline getirilmiş GO ve LIG ince filmlerin kristal faz analizleri, Cu-K $\alpha$  radyasyonu altında Rigaku D-max RINT 2200 marka X-ışını difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler, 5°-50° tarama aralığında ve 0.2 derece/dakika hızla yapılmıştır. GO çözeltisinin hazırlanması sırasında farklı oranlarda eklenen HCl'nin XRD analizinde herhangi bir kaymaya neden olup olmadığı da bu çalışmalar kapsamında değerlendirilmiştir.

LIG filmlerinin katmanlarının ortalama sayısı ( $L_{002}$ ), Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır:

$$L_{002} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Bu denklemde:

- k, genellikle 0.94 olarak alınan şekil faktörünü,

- $\lambda$ , X-ışını dalga boyunu,
- $\beta$ , yarı maksimum genişlikte tam genişliği (FWHM) radyan cinsinden,
- $\theta$ , Bragg açısını temsil etmektedir.

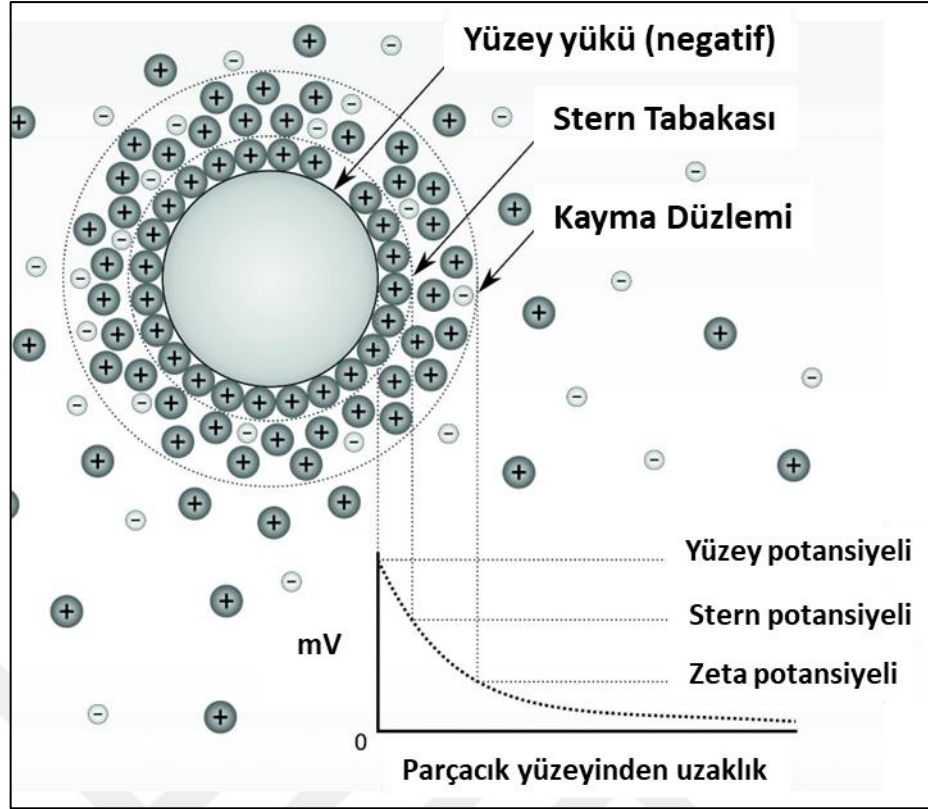
Grafen katman sayısı  $N$ ,  $L_{002}=(N-1)d_{002}$  ilişkisinden belirlendi, burada  $d_{002}$  grafen düzlemleri arasındaki ortalama ara katman boşluğunu temsil eder [129]. Böylece, malzemelerin kristal yapısı ve grafen katmanlarının düzenliliği daha ayrıntılı bir şekilde analiz edilmiştir.

### 3.3. Zeta Potansiyeli Analizi

Bir parçacığın yüzeyi genellikle yüklüdür ve bu yük, çözelti veya asıltı içerisindeki iyonların parçacık çevresinde yeniden dağılımına neden olur. Bu durum, parçacığın etrafında bir elektriksel çift katman (EDL) oluşmasına yol açar. Elektriksel çift katman, iki farklı katmandan oluşur:

- Sabit Katman (Stern Katmanı): Bu katman, yüzeye sıkıca bağlı karşı iyonlardan oluşur ve hareketli değildir.
- Difüz Katman: Bu katman, daha gevşek bir şekilde bağlı ve hareket edebilen iyonlardan oluşur.

Parçacık hareket ettiğinde, sadece kayma düzlemi (slipping plane) içerisinde yer alan iyonlar parçacıkla birlikte hareket eder. Kayma düzleminin dışında kalan iyonlar ise asıltının geri kalan kısmıyla birlikte kalır. Zeta potansiyeli ( $\zeta$ ), bir yüzeyin çevresindeki kayma düzleminde bulunan elektrik potansiyelidir ve kolloidal parçacıkların yüzey yükleri ile çevrelerindeki sıvı ortam arasındaki elektriksel etkileşimleri ifade eder (Şekil 3.1) [130].



**Şekil 3.1:** Bir çözelti içindeki bir parçacığın etrafındaki Zeta potansiyeli

Zeta potansiyeli, genellikle aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\zeta = \frac{2RT}{zF} \ln \frac{e^{\kappa(x-d)} + \tanh \frac{zF\psi_d}{4RT}}{e^{\kappa(x-d)} - \tanh \frac{zF\psi_d}{4RT}}, x = 0.6 \text{ nm} \quad (3.2)$$

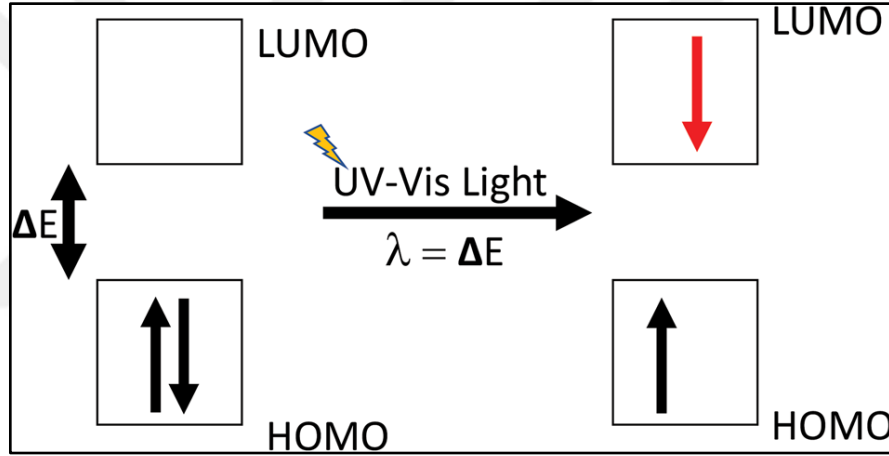
$\psi_d$  Stern potansiyelini (V) ve  $d$  Stern tabakasının kalınlığını ifade eder.  $z$ , iyonik valansı,  $F$ ,  $9,6487 \times 10^7$  C/kmol değerine sahip olan Faraday sabitini,  $R$ ,  $8,314 \times 10^3$  J/kmolK olan molar gaz sabitini ve  $T$ , mutlak sıcaklığı (K) ifade eder. Çift katmandaki zeta potansiyelinin tam konumu mevcut teorilerle kesin olarak belirlenmemektedir. Bu nedenle,  $x=0,6$  nm konumundaki elektrik potansiyeli genellikle zeta potansiyeli olarak kabul edilmektedir.

Bu potansiyel, çözelti parametrelerinden (pH, sıcaklık, iyon konsantrasyonu gibi) etkilenir ve parçacıkların çözelti içindeki davranışını (birleşme, dağılma, topaklanma gibi) anlamak için kritik bir rol oynar [131].

Çözeltilerin kararlılığını analiz etmek amacıyla, her bir GO numunesinin Zeta potansiyeli, zayıf asidik koşullar altında seyreltilmiş su çözeltisinde ölçülmüştür. Bu ölçümler, Malvern Zetasizer Nano-ZS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### 3.4. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrumu İncelemesi

UV-görünür spektroskopisi, organik moleküllerin ışığı absorbe ederek elektronlarını düşük enerjili bir orbitalden (en yüksek dolu moleküler orbital—HOMO) daha yüksek enerjili boş bir orbitale (en düşük boş moleküler orbital—LUMO) uyarılmasına dayanan elektronik geçişleri inceleyen bir tekniktir. Absorbe edilen ışığın dalga boyunun enerjisi, HOMO-LUMO enerji boşluğunun ( $\Delta E$ ) eşiti olmalıdır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Moleküler orbitaller ve elektron enerjisini uyararak için gereken enerji boşluğu.

Konjuge  $\pi$ - $\pi^*$  sistemleri için, daha düşük enerjili moleküler orbitalden daha yüksek enerjili moleküler orbitale geçiş için gereken enerji boşluğu, izole çift bağlardan daha küçüktür, bu nedenle daha uzun dalga boyundaki enerji absorbe edilir. Daha büyük konjuge  $\pi$  sistemlerinde, ilgili ışık dalga boyu da buna bağlı olarak daha uzun olur [132].

Işık absorpsiyonu ( $A$ ), örnek içinden geçen yol uzunluğu ( $b$ ), konsantrasyon ( $C$ ) ve her bileşik için karakteristik olan molar absorpsivite ( $\epsilon$ ) ile orantılıdır—Beer-Lambert yasası:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon b C \quad (3.3)$$

Shimadzu UV-3600i Plus UV-Vis spektrofotometresi, GO ve LIG numunelerinin moleküler enerji seviyelerinin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Bu cihaz, geniş bir dalga boyu aralığında (200–800 nm) yüksek hassasiyetle ölçüm yapabilme kapasitesine sahiptir.

### 3.5. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, bir molekülün yapısını ve kimyasal bileşimini belirlemede kullanılan güçlü bir teknik olup, ışık ile maddenin etkileşimlerini analiz eder. Bu yöntem, özellikle moleküller arasındaki bağların polarizabilitesine bağlı olarak oluşan Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarını inceler. Işığın molekül ile etkileşiminde meydana gelen enerji değişimlerini algılayarak moleküler titreşim modları hakkında bilgi sağlar.

- Rayleigh Saçılması: Işığın elastik saçılmasıdır, ışık enerjisi değişmeden yansır. En yaygın saçılma türüdür.
- Stokes Saçılması: Molekül, ışık enerjisiyle uyarılır ve bir üst titreşim seviyesine geçer. Işık, enerjisi azalarak ( $h\nu - \Delta E$ ) saçılır. Raman spektroskopisinde en çok kullanılan saçılma türüdür.
- Anti-Stokes Saçılması: Molekül, titreşimsel olarak uyarılmış bir durumdayken ışık enerjisiyle etkileşime girer ve daha düşük bir titreşim seviyesine geçer. Işık enerjisi artarak ( $h\nu + \Delta E$ ) saçılır. Bu tür daha az yaygındır.

Raman aktivitesi, bir bağın polarizabilitesine bağlıdır. Bu, bir bağın bir elektrik alanında ne kadar kolay şekil değiştirebildiğinin bir ölçüsüdür. Bu faktör, bağdaki elektronların yer değiştirmesinin ne kadar kolay olduğu ve bu süreçte geçici bir dipol oluşumuna neden olup olmadığına bağlıdır. Eğer bir bağda gevşek bir şekilde tutulmuş yüksek elektron yoğunluğu varsa, polarizabilite de büyük olur ve bu grup ya da molekül yoğun bir Raman sinyali verir. Bu, bir molekülün polaritesiyle (yani molekül içindeki elektrik yükünün ayrılma derecesi) karıştırılmamalıdır. Elektronegatif atomların elektronları sıkıca tutması nedeniyle, polar moleküller genellikle çok zayıf Raman sinyalleri verir.

Raman spektroskopisi hem inorganik hem de organik kimyasal türler hakkında bilgi sağlayabilir. Koordinasyon bileşiklerindeki metaller gibi çok elektronlu atomlar

genellikle gevşek bağlanmış çok sayıda elektrona sahiptir ve bu nedenle Raman açısından aktiftir. Raman, metal-ligand bağları hakkında bilgi sağlayabilir ve bu da bu komplekslerin bileşimi, yapısı ve kararlılığı hakkında bilgi edinilmesine olanak tanır. Bu, özellikle kızılötesi (IR) spektroskopisinde düşük titreşimsel emilim frekanslarına sahip metal bileşiklerinde özellikle yararlı olabilir. Raman ayrıca organik moleküllerin fonksiyonel gruplarını ve parmak izi bölgelerini belirlemede çok kullanışlıdır. Genellikle, Raman titreşimleri belirli bir moleküle oldukça özgüdür, çünkü bu titreşimler molekülün genel yapısıyla ilişkilidir ve lokalize gruplarla değil. Raman spektrumlarında görünen gruplar genellikle grup içinde oldukça lokalize titreşimlere sahiptir ve çoğunlukla birden fazla bağı içerir [133, 134].

Raman spektroskopisi, GO ve LIG filmlerinin yapısal ve kimyasal özelliklerini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Bu analiz, karbon temelli malzemelerdeki kristal yapıyı, bozuklukları, hibritleşme türlerini ve indirgeme süreçlerini değerlendirmede kritik bir tekniktir. Çalışmada, Renishaw Virsa™ Raman cihazı kullanılarak yüksek hassasiyetli ölçümler gerçekleştirilmiştir.

### **3.6. Potasyum Bromür Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (KBr-FTIR)**

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), organik ve inorganik katı numunelerde fonksiyonel grupların belirlenmesi ve yapısal analizlerin gerçekleştirilmesi için yaygın olarak kullanılan, güçlü bir spektroskopik tekniktir. Katı örneklerin FTIR analizine hazırlanmasında en çok tercih edilen yöntemlerden biri, numunenin potasyum bromür (KBr) ile karıştırılarak transmisyon modunda ölçüme uygun saydam bir tablet (disk) haline getirilmesidir. KBr, orta kızılötesi (mid-IR) bölgesinde herhangi bir absorpsiyon bandı içermemesi ve yüksek optik geçirgenliğe sahip olması nedeniyle ideal bir taşıyıcı matriks olarak kabul edilir.

Numune hazırlama sürecinde genellikle yaklaşık 2 mg analiz edilecek madde, yaklaşık 300 mg spektroskopik saflıkta ve kuru KBr tozu ile agat havanda homojen şekilde öğütülerek karıştırılır. Karışımın kıvamı ince un gibi olana kadar ezilmesi ve eşit dağılımlı bir toz elde edilmesi hedeflenir. Bu adımın ardından karışım, özel olarak tasarlanmış kalıplara alınır, sistem vakumlanır ve yaklaşık 10–15 ton basınç altında preslenerek saydam bir tablet elde edilir. Vakum uygulaması, özellikle tozun içinde

sıkışan hava kabarcıklarının giderilmesi ve tabletin süt gibi bulanık değil, tam saydam olabilmesi açısından kritik öneme sahiptir [135].

Bu çalışmada, Bruker Tensor 27 KBr-FTIR spektrometresi kullanılmıştır. KBr-FTIR spektrumları, numuneler  $500\text{ cm}^{-1}$  ile  $4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında taranarak elde edilmiştir.

### 3.7. X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), örneği düşük enerjili X-ışınları (yaklaşık  $6\text{ keV}$ 'den düşük enerji) ile ışınlayarak yayılan fotoelektronların kinetik enerjisini analiz eden bir tekniktir. Bu süreç, x-ışını enerjisinin bir çekirdek seviyesindeki elektrona tamamen aktarılmasıyla başlar. Fotoelektronun kinetik enerjisi, x-ışını enerjisinin, elektronun bağlanma enerjisi (BE) ve spektrometrenin iş fonksiyonu ( $\Phi_{\text{spec}}$ ) ile olan ilişkisinden hesaplanabilir. Bağlanma enerjisi, elektronun atom veya yörüngesine ne kadar sıkı bağlı olduğunu gösterir ve bu, her malzeme için özgün bir özelliktir.

Fotoelektron bağlanma enerjisi, örneğin Fermi seviyesi ile ölçülür (vakum seviyesi değil). Bu sebeple, iş fonksiyonu ( $\Phi_{\text{spec}}$ ) bu ölçümde dahil edilmiştir. Fotoelektron pikleri, hangi element ve yörüngeden yayıldığına göre not edilir. Örneğin, "O1s" ifadesi, oksijen atomunun 1s yörüngesinden yayılan elektronları tanımlar. Bağlanma enerjisi, x-ışını kaynağının enerjisinden daha düşük olan her elektron, örnekten yayılarak XPS tekniğiyle gözlemlenebilir. Bir elektronun bağlanma enerjisi, malzemenin özgül bir özelliği olup, bu enerji, elektronun hangi X-ışını kaynağından yayıldığına bağlı olmaksızın sabit kalır. Farklı x-ışını kaynaklarıyla yapılan deneylerde fotoelektronların bağlanma enerjisi değişmezken, yayılan fotoelektronların kinetik enerjisi, kullanılan kaynağa göre değişir.

XPS, fotoelektrik etkisi temelinde çalışır. 1887 yılında Heinrich Hertz tarafından keşfedilen bu etki, ışınlanan yüzeylerden elektronların yayıldığını gözlemlemesiyle tanımlanmıştır.

XPS tekniğinde, bağlanma enerjisi, x-ışını kaynağının enerji değeri ( $h\nu$ ) ile elektronun kinetik enerjisi (KE) ve iş fonksiyonu ( $\Phi_{\text{spec}}$ ) arasındaki ilişki şu denklem ile verilmektedir.

$$E_b = h\nu - KE - \Phi_{spec} \quad (3.4)$$

Bu denklem, bir elektronun bağlanma enerjisinin, kullanılan x-ışını kaynağına göre değişmeden, yalnızca ölçülen kinetik enerji ve sabit iş fonksiyonu değerleriyle hesaplanabileceğini ifade eder. Bağlanma enerjisi, her malzeme için belirli bir değeri yansıtır ve x-ışını kaynağından bağımsızdır, bu da XPS'in malzeme analizi için güçlü bir araç olmasını sağlar [136].

XPS analizi, Phoibos 100, SPECS GmbH cihazı kullanılarak, GO tozları ile LIG filmlerinin kimyasal bileşimlerini belirlemek ve immobilizasyon sürecinin verimliliğini değerlendirmek için kullanılmıştır. Tüm numunelerin XPS (survey) tarama ve yüksek çözünürlüklü spektrum analizleri CASAXPS yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.8. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemlerin dinamik davranışlarını gerçek zamanlı olarak incelemek için kullanılan güçlü bir karakterizasyon yöntemidir. EIS, bir sistemin akım akışına karşı gösterdiği toplam direnci (empedansı) analiz ederek, bu sistemde gerçekleşen elektrokimyasal süreçler hakkında detaylı bilgi sağlar [137].

Direnç (R) ise Ohm Yasası'na göre aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.5)$$

Burada:

- R: Direnç ( $\Omega$ )
- $\rho$ : Özgül direnç ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
- L: Kalınlık (cm)
- A: Yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ )

Elde edilen esnek grafen tabanlı sensörlerin direnç ölçümleri, Gamry Reference 3000 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiş, daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edebilmek amacıyla cihazın sağladığı Kelvin bağlantılı (pseudo-four-point) ölçüm düzeni tercih edilmiştir. Bu bağlantı düzeninde, aynı temas noktasına iki farklı kablo (biri akım uygulayan, diğeri potansiyel ölçen) bağlanarak temas direnci etkisi en aza indirilmiş ve ölçümlerde daha yüksek doğruluk sağlanmıştır [138].



## 4. GRAFEN OKSİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

### 4.1. Malzemeler ve Yöntemler

#### 4.1.1. Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi

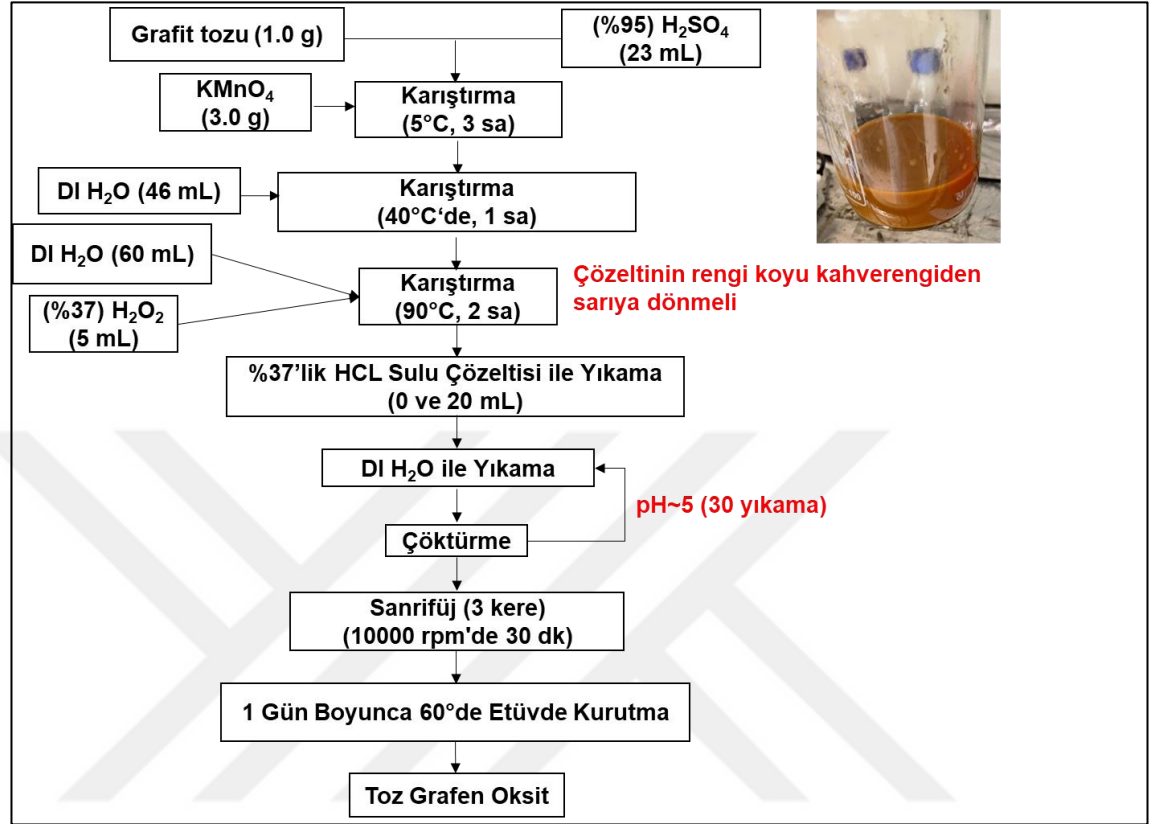
Sentez işleminin ilk aşamasında buz banyosu içerisinde 1 g toz grafit, 23 ml %96,4'lük sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ilave edilip karıştırıldı. Ardından karışıma 3 g potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) yavaş yavaş eklendi. Bu esnada ekleme işlemi süresince 3 saat karıştırılan çözelti, buz banyosunda tutularak sıcaklığın  $5\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında kalması sağlandı. Karışım buz banyosundan çıkartılıp  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika daha karıştırıldı. Ardından 46 ml DI su eklenip, çözelti yarım saat daha karıştırıldı.

Sentez işleminin ikinci aşamasında sıcaklık  $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldı ve yarım saat beklendi. Ardından, ilk olarak 60 ml DI su yavaşça çözeltiliye eklendi, daha sonra 5 ml %35,7'lik hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) eklenip sıcaklık  $90\text{ }^\circ\text{C}$  olacak şekilde 2 saat karıştırıldı. Bu aşamada karışımın rengi koyu kahverengiden sarıya dönmelidir.

Literatürde, karboksil gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit yapılarının, özellikle yüzey plazmon rezonansı (SPR) temelli biyosensör platformlarında biyospesifik etkileşimleri artırarak algılama duyarlılığını anlamlı ölçüde iyileştirdiği gösterilmiştir [139]. Bu doğrultuda yürütülen bu çalışmada, sentez sonrası uygulanan temizlik aşamasında karboksil ( $-COOH$ ) gruplarının yüzeydeki varlığının korunumu ve bu grupların sensör performansına etkisi incelenmiştir. Karboksil gruplarının, yüzeye immobilize edilecek peptitlerle kovalent bağ oluşturması açısından önemli olduğu göz önünde bulundurularak, temizlik işlemi iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Son aşamada metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla çözeltiliye 20 ml HCl (1:10 oranında seyreltilmiş) ilave edilmiş, ayrıca, HCl'nin yüzeydeki fonksiyonel gruplar üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla HCl eklenmemiş bir kontrol grubu da hazırlanmıştır. Bu doğrultuda, örnekler "0 HCl-GO" ve "20 HCl-GO" olarak adlandırılmıştır.

Her iki durumda da karışım, deiyonize su ile yıkanıp çökeltilerek homojen bir çözelti elde edilene kadar işleme tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi, pH yaklaşık 5 seviyesine ulaşana kadar sürdürülmüş (30 yıkama) ve ardından 3 kere 10000 rpm hızında 30

dakika santrifüj uygulanmıştır. Nihai ürünler gece boyunca 60 °C’de fırında kurutulmuştur (Şekil 4.1) [140, 141].



Şekil 4.1: Hummers yöntemiyle toz grafen oksit elde edilmesi.

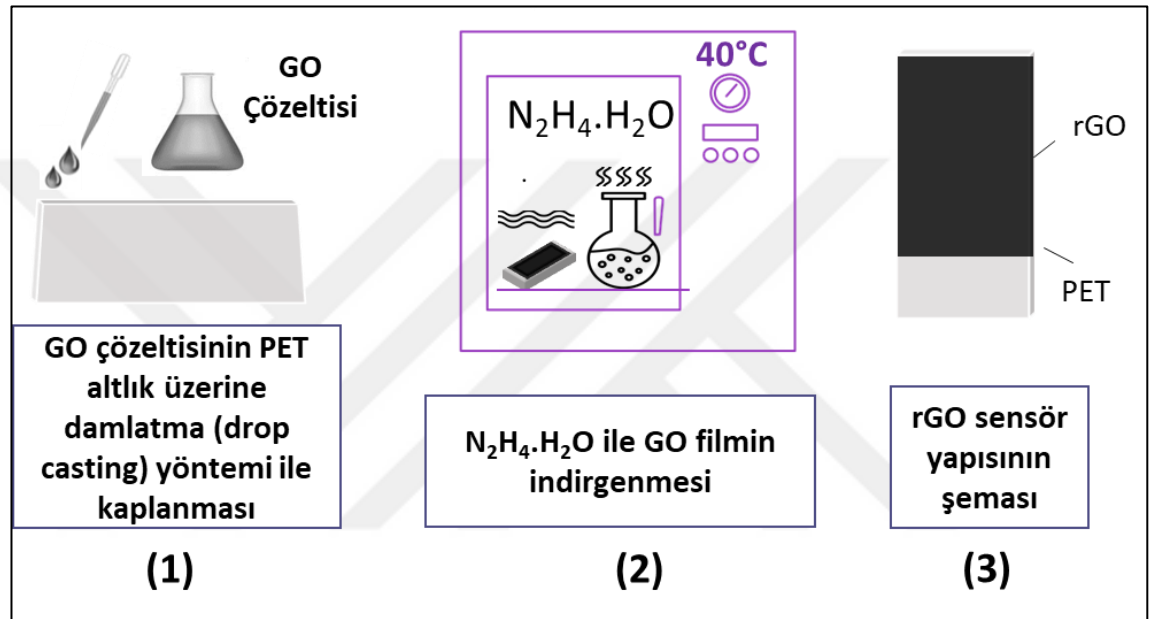
#### 4.1.2. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Tabanlı Esnek Sensörlerin Üretimi

Bu çalışmada, esnek sensörlerin üretimi için altlık malzeme olarak polietilen tereftalat (PET) kullanılmıştır. Kaplama işlemine başlamadan önce PET yüzeyi, yüzeydeki organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla sırasıyla aseton, metanol ve deiyonize suya daldırılarak temizlenmiş ve ardından basınçlı hava ile kurutulmuştur. Ancak, asetona maruz kalan PET yüzeylerinde esneklik kaybı ve yüzeyde sertleşme gözlemlenmiş, bu nedenle asetonsuz temizlik yöntemi tercih edilmiştir.

İndirgenmiş grafen oksit (rGO) filmlerinin üretim sürecinde ilk olarak her iki örnek (HCl ile muamele edilmiş “20 HCl-GO” ve HCl içermeyen “0 HCl-GO”) için 100 mg grafen oksit (GO), 100 ml deiyonize su (DI su) içerisinde manyetik karıştırıcı

yardımıyla homojen şekilde dağıtılarak sulu GO çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen bu koloidal çözelti, yüzeyi temizlenmiş PET altlık üzerine damlatma yöntemi (drop casting) ile uygulanmıştır (Şekil 4.2). GO ile kaplanan örnekler, oda sıcaklığında bekletilerek ön kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Kuruyan GO filmlerinin indirgenmesi için örnekler, %98 saf hidrazin hidrat ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) çözeltisi içeren kapalı bir cam kabın içerisine yerleştirilmiş ve  $40^\circ C$  sıcaklıkta 24 saat boyunca indirgenmeye bırakılmıştır.



**Şekil 4.2:** GO çözeltisinin PET altlık üzerine damlatma yöntemiyle kaplanması, ardından  $N_2H_4 \cdot H_2O$  ile indirgenmesi ve elde edilen rGO filmin esnek sensör yapısına dönüştürülme sürecine ait şematik gösterimi.

Hazırlanan rGO filmleri, Şekil 4.3'te görüldüğü üzere, GO-0 ve GO-20 numunelerinde olduğu gibi homojenlikten uzak, gözenekli ve pürüzlü bir yüzey morfolojisi sergilemiştir. Damlatma yöntemiyle (drop casting) elde edilen filmlerde gözlemlenen bu düzensiz yapı, sensör performansı açısından istenmeyen bir durumdur. Yüzeydeki bozulmalar, elektriksel temas kalitesini düşürmekte ve ölçümlerde kararsızlıklara yol açmaktadır. Ayrıca, film kalınlığının kontrol edilememesi ve yayılma yüzeyinde gözle görülür şekilde oluşan delikler, tekrarlanabilir ve güvenilir sensör üretimini engellemiştir. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında rGO filmleri ile sensör üretimine devam edilmemiş, yüzey kalitesi, iletkenlik kararlılığı ve üretim tekrarlanabilirliği açısından daha uygun sonuçlar veren lazerle indüklenmiş grafen (LIG) tabanlı sensör sistemlerine yönelinmiştir.



**Şekil 4.3:** GO-0 ve GO-20 numunelerine ait indirgenmiş grafen oksit (rGO) filmlerinin görünümü.

## 4.2. Bulgular ve Tartışmalar

### 4.2.1. Kolloid Yapı Analizi

Zeta potansiyeli, partiküller arasındaki itme veya çekme kuvvetlerinin ölçülmesi için kullanılan bir parametredir ve koloidal malzemelerin stabilitesini belirlemek için oldukça önemlidir. Bu çalışmada, 0 ve 20 ml HCl eklenmiş GO tozlarının zeta potansiyel değerleri, zayıf asidik koşullar altında seyreltilmiş su solüsyonunda ölçülmüştür. **Tablo 4.1**'de, her iki numune için zeta potansiyeli, mobilite ve iletkenlik değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.1.** 0 ve 20 HCl eklenmiş GO tozlarının zeta potansiyel sonuçları

Numune adı	T °C	Zeta Potansiyeli mV	Mobilite $\mu\text{mcm/Vs}$	İletkenlik mS/cm
0 HCl	24,9	-32,6	-2,56	0,023
20 HCl	24,9	-31,6	-2,48	0,00721

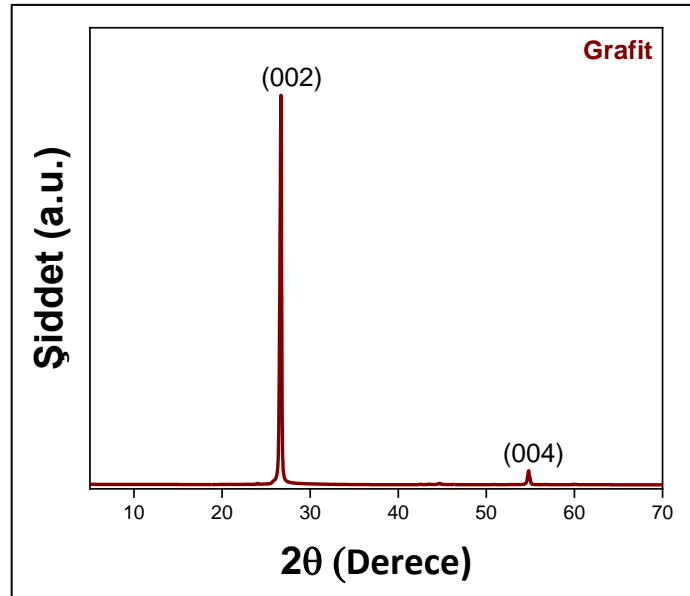
GO çözeltisinin kararlı bir dispersiyon oluşturabilmesi için pH 7'de zeta potansiyelinin -30 mV ile -35 mV arasında olması gerekmektedir. Bu aralık, GO partikülleri arasında yeterli elektrostatik itme kuvvetinin bulunduğunu ve böylece stabil bir sulu dispersiyon oluştuğunu göstermektedir. Li ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, pH 7'de ölçülen zeta potansiyel değeri -35 mV olarak rapor edilmiştir [142].

Bu çalışmada ise zeta potansiyel değeri yaklaşık -32 mV olarak bulunmuş ve elde edilen sonuçlar Li ve arkadaşlarının bulguları ile uyumludur.

**Tablo 4.1** verilerine göre, hem 0 HCl hem de 20 HCl numunelerinde zeta potansiyel değerleri sırasıyla -32,6 mV ve -31,6 mV olarak ölçülmüş, her iki numunenin de kararlı bir dispersiyon oluşturduğu görülmüştür. Mobilite değerlerinde küçük bir azalma gözlenirken, iletkenlik değerinin 0 HCl numunesinde 0,023 mS/cm iken 20 HCl numunesinde 0,00721 mS/cm'ye düştüğü belirlenmiştir. Bu farkın, HCl ilavesi sonrası yapılan yıkama işlemleriyle çözeltideki serbest iyon konsantrasyonunun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, HCl'nin ortam pH'ını düşürerek iyonlaşabilir yüzey gruplarının protonlanmasına neden olduğu, dolayısıyla sistemin toplam iyonik hareketliliğini azaltarak iletkenliği düşürdüğü değerlendirilmektedir.

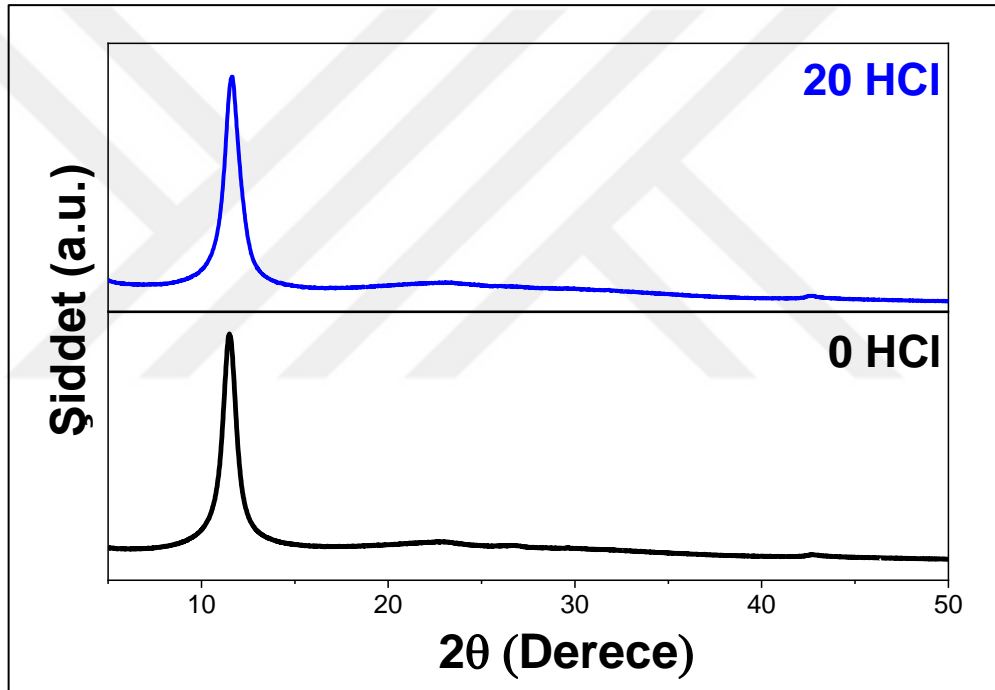
#### 4.2.2. Kristal Yapı Analizi

**Şekil 4.4**'te, Hummers yöntemiyle GO sentezinde kullanılan saf grafitin XRD deseni verilmiştir. Grafit XRD analizinde,  $2\theta = 26.54^\circ$  açısında belirgin bir tepe noktası [(002) düzlemi] ve  $2\theta = 54.5^\circ$  açısında daha zayıf bir tepe [(004) düzlemi] gözlemlenmektedir. Bu pikler, grafitin yüksek kristallığe sahip tabakalı yapısını doğrulamaktadır.



**Şekil 4.4:** Grafite ait XRD deseni

Grafen oksit (GO) yapısının kristal düzenini ve oksidasyon derecesini incelemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, sentez protokolünde hidroklorik asit (HCl) miktarı 20 ml olarak sabitlenmiş ve HCl eklenmeden elde edilen numune ile karşılaştırmalı bir değerlendirme yapılmıştır. 20 ml HCl içeren ortamda sentezlenen GO tozu ile HCl eklenmeden elde edilen GO tozuna ait XRD analiz sonuçları **Şekil 4.5**'te verilmektedir. Elde edilen veriler doğrultusunda, her iki numunenin de  $2\theta$  kırınım açısı yaklaşık olarak  $11.5^\circ$  olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, her iki numunenin benzer bir oksidasyon derecesine sahip olduğunu ve XRD piklerinde herhangi bir kayma meydana gelmediğini göstermektedir.



**Şekil 4.5:** 20ml HCl ile elde edilmiş ve HCl eklenmemiş GO tozunun XRD analiz sonuçları

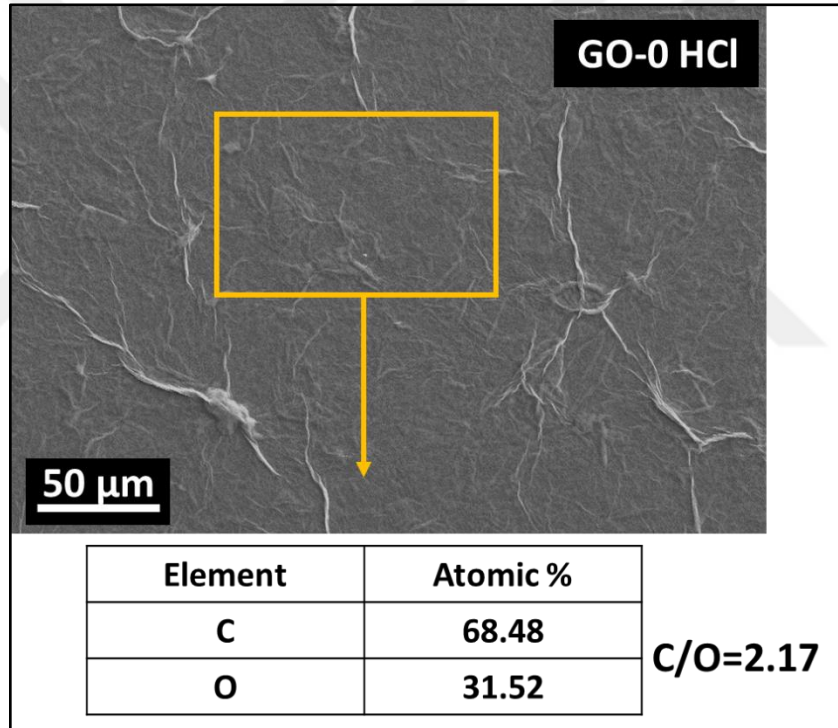
### 4.2.3. Mikroyapı ve Kimyasal Kompozisyon Analizi

- *Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları*

GO'nun yüzey morfolojisini ve her bir GO numunesinin C/O oranını belirlemek amacıyla SEM/EDS mikroyapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. 0 ve 20 ml HCl eklenerek elde edilen kağıt benzeri GO filmlerine ait SEM görüntüleri ile bölgesel EDS analiz sonuçları ve C/O oranları sırasıyla **Şekil 4.6. a)** ve **b)**'de verilmiştir.

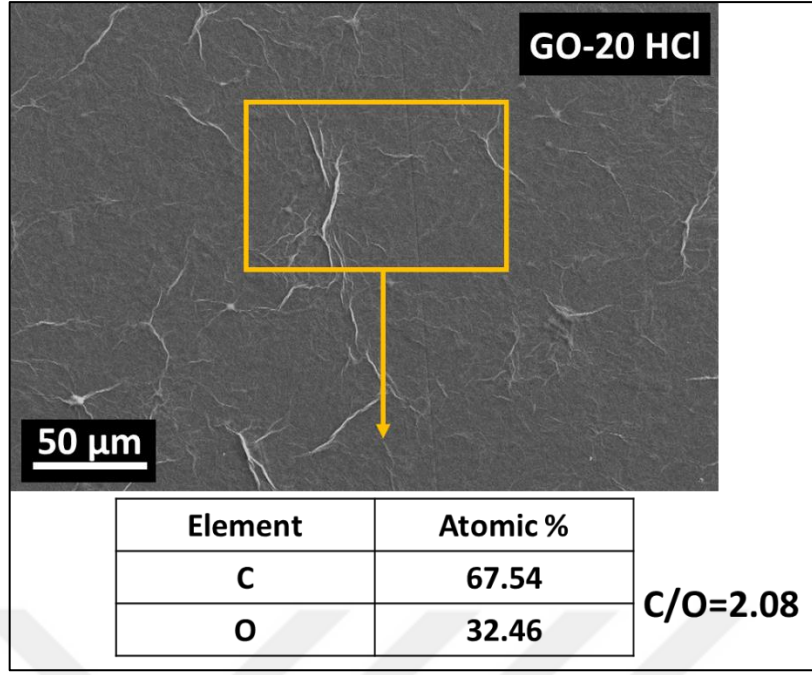
Hummers yöntemi ile sentezlenen GO'nun yapısında oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı, yapıda çeşitli kusurların oluşmasına ve düzensiz bir morfolojinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu durum, yüzeyde belirgin kıvrımların ve dalgalı bir yapı oluşmasının temel sebebidir [143].

**Şekil 4.6. a) ve b)**'de verilen EDS analizleri sonucunda C/O oranları sırasıyla 2,17 ve 2,08 olarak bulunmuştur. Her iki yapıda da kükürt (S) ve klor (Cl) elementlerine rastlanmamıştır. C/O oranlarındaki küçük farklılıklar, EDS cihazının çözünürlük sınırları dikkate alındığında anlamlı bir yapısal fark oluşturacak düzeyde değildir. Bu sonuçlar, sentezlenen yapıların benzer oksijen içeriğine sahip olduğunu ve kullanılan reaktiflerden kaynaklı safsızlıkların başarılı bir şekilde giderildiğini göstermektedir.



a)

**Şekil 4.6:** a) 0 ml HCl ve b) 20 ml HCl eklenmiş kağıt benzeri GO filmlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri ile C/O oranları.



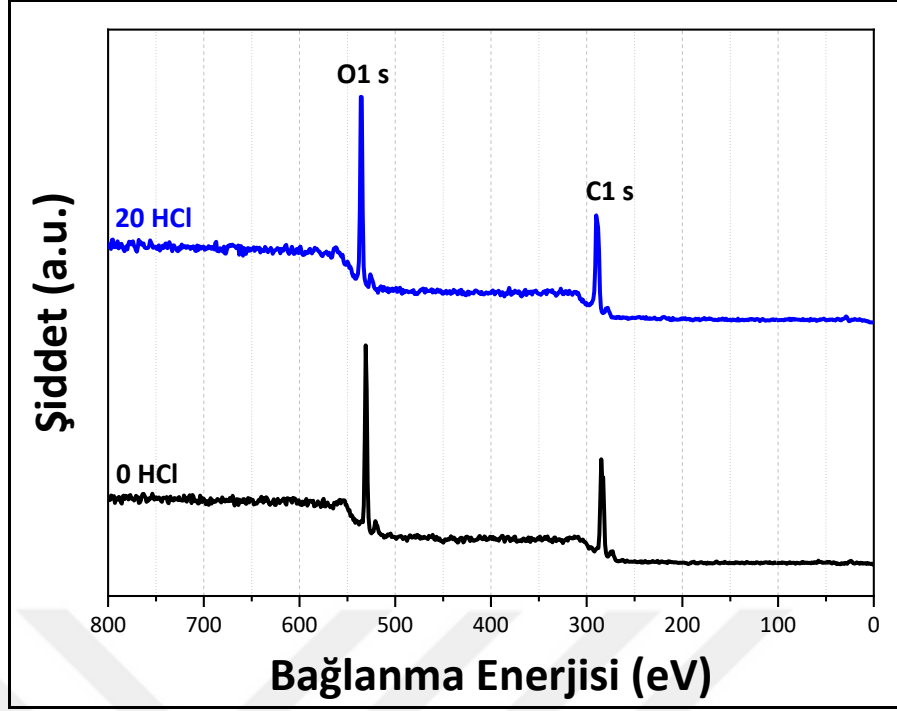
b)

**Şekil 4.6 Devam:** a) 0 ml HCl ve b) 20 ml HCl eklenmiş kağıt benzeri GO filmlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri ile C/O oranları.

- **X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri**

GO'nun kimyasal bileşimi, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri ile analiz edilerek farklı oranlardaki HCl katkısının C/O oranı üzerindeki etkisi incelenmiştir. XPS analizleri, GO'nun yüzey kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiş ve CASAXPS yazılımı kullanılarak değerlendirilmiştir. **Şekil 4.7'**de verilen XPS survey spektrumları ve **Tablo 4.2'**de sunulan atom yüzdeleri, 0 ml ve 20 ml HCl ile işlem görmüş GO numunelerinin yüzey kimyasal bileşimlerini karşılaştırmaktadır. Elde edilen verilere göre, HCl ile işlem uygulanmış numunede karbon atom yüzdesinde hafif bir artış (%71.27'den %71.95'e), oksijen atom yüzdesinde ise küçük bir azalma (%28.73'ten %28.05'e) gözlemlenmiştir. Bu değişim sonucunda C/O oranı 2.48'den 2.56'ya yükselmiştir. Oksijen miktarındaki değişim, deneysel hata payı içinde değerlendirilebilir.

Ancak EDS ve XPS analizleri karşılaştırıldığında, XPS analizinde C/O oranının belirgin şekilde daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu farkın, XPS'in yalnızca yüzeyin ilk birkaç nanometresinden bilgi alması nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Yüzeydeki karbon zenginleşmesi veya oksijen içeren grupların uzaklaşması, XPS sonuçlarında C/O oranının artmasına neden olmuş olabilir.



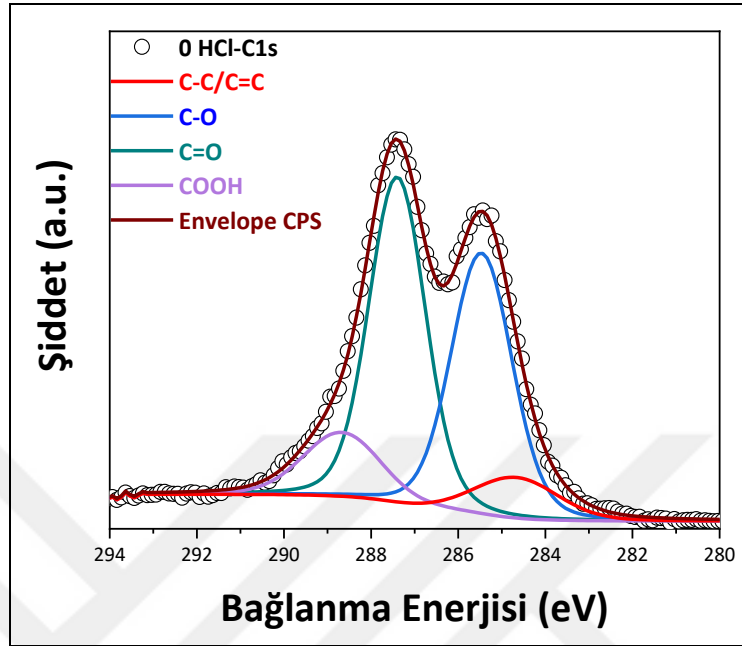
Şekil 4.7. 0- 20 ml HCl eklenmiş GO filmlerin survey analizi

Tablo 4.2: 0- 20 ml HCl ile işlem görmüş GO filmlerin C ve O bileşenlerinin atom yüzdeleri ile C/O oranları.

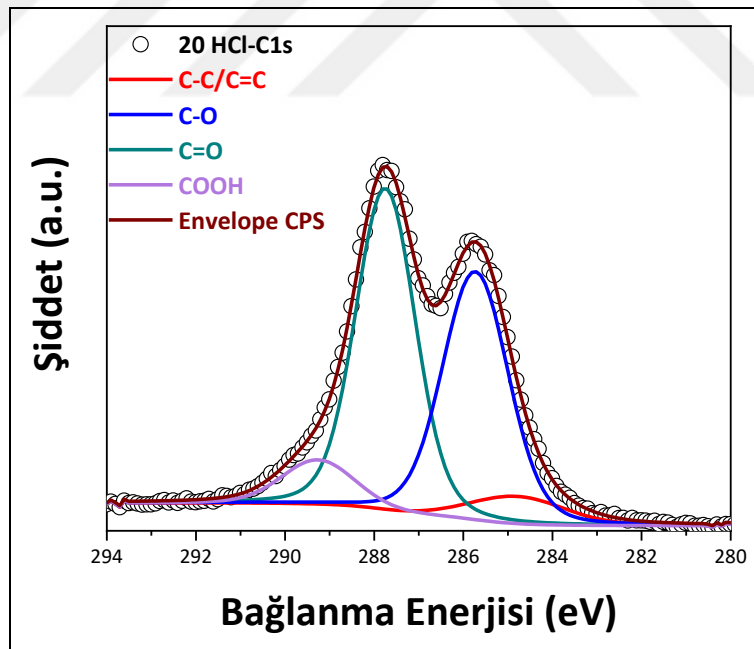
At. %	C	O	C/O
0 HCl	71.27	28.73	2.48
20 HCl	71.95	28.05	2.56

0 ve 20 ml HCl işlem görmüş GO filmlerin C 1s bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları, Şekil 4.8.(a-b)'de verilmektedir. C 1s pikleri 284.8, 285.6, 287.8 ve 289.5 eV pik bağlanma enerjileri sırasıyla, C-C/C=C, C-O/C-O-C, C=O ve COOH bağlarına karşılık gelmektedir [100]. Tablo 4.3'te verilen atomik yüzde değerleri, iki farklı yüzey işleminin (0 ml ve 20 ml HCl) GO kompozisyonu üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Özellikle karboksilik asit (-COOH) gruplarının yüzdesinde bir azalma gözlenmiş (8.33% → 5.61%), buna karşın toplam karbon ve oksijen yüzdeleri (C: %71.27 → %71.95, O: %28.73 → %28.05) büyük ölçüde korunmuştur. GO yüzeyindeki karboksil (-COOH) grupları, HCl gibi güçlü bir asitle temas ettiğinde sulu ortamda çözünerek yüzeyden uzaklaşabilir. Bu durum, yapılan ölçümlerde COOH oranının daha düşük çıkmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, HCl ile yapılan

temizleme işleminin GO yapısında büyük bir değişikliğe yol açmadığı, ancak bazı fonksiyonel grupların oranlarını etkileyebildiği anlaşılmaktadır.



a)



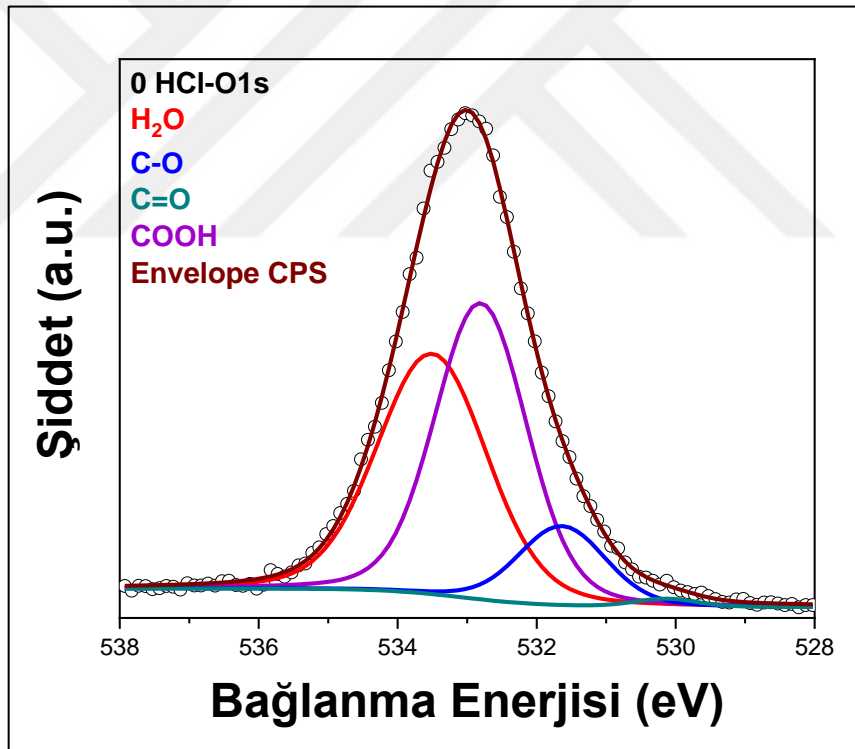
b)

**Şekil 4.8:** a) 0 ml HCl ve b) 20 ml HCl eklenmiş GO filmlerin C 1s bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

XPS analizinde O 1s spektrumu, yüzeyde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların belirlenmesi açısından kritik öneme sahiptir. O 1s sinyali, karbonla bağlanmış oksijen

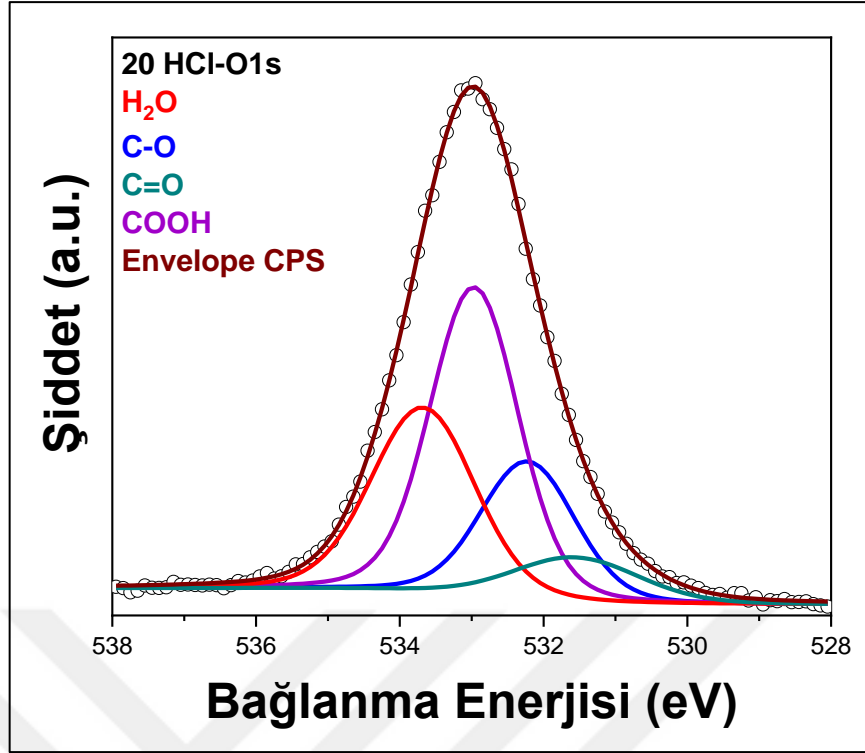
türlerinin ve olası yüzey oksitlenme süreçlerinin anlaşılmasında önemli bir rol oynamaktadır. 0 ve 20 ml HCl ile işlem görmüş grafen oksit (GO) filmlerinin O 1s bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları, **Şekil 4.9 (a-b)**'de sunulmaktadır. Bu spektrumlar ve atomik bileşim verileri (**Tablo 4.3**), GO yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığını ve bu gruplarda meydana gelen değişimleri değerlendirmek için incelenmiştir.

HCl ile işlem sırasında gerçekleştirilen yıkama adımı, GO yüzeyinde fiziksel olarak tutunmuş su moleküllerinin uzaklaşmasına neden olabilir. Ayrıca, karboksil ( $-COOH$ ) grupları HCl ile etkileşime girerek çözünebilir ya da daha kararlı fonksiyonel gruplara (örneğin  $C=O$ ) dönüşmüştür (**Tablo 4.3**). Bu nedenle HCl uygulaması hem zayıf bağlı suyun hem de karboksil gruplarının azalmasına yol açarak, XPS analizinde bu grupların daha düşük oranlarda tespit edilmesine neden olmuştur.



a)

**Şekil 4.9:** a) 0 ml HCl ve b) 20 ml HCl eklenmiş GO filmlerin O1s bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları



b)

Şekil 4.9 Devam: a) 0 ml HCl ve b) 20 ml HCl eklenmiş GO filmlerin O1s bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

Tablo 4.3: 0 ml ve 20 ml HCl eklenmiş GO filmlerin C, N ve O türlerinin atomik yüzdesini gösteren XPS analizi yüzey bileşimi tablosu

Bileşim	Bağ türü	Bağlanma Enerjisi (eV)	% At.	
			0 HCl	20 HCl
C1s	C=C/C-C	~284.5–284.8	5.73	5.60
	C-O/C-O-C	~285.5–286.0	26.56	27.59
	C=O	~287.5–288.0	30.65	33.12
	COOH	~289.0–290.0	8.33	5.61
<b>Total C%</b>			<b>71.27</b>	<b>71.95</b>
O1s	H <sub>2</sub> O	~533.0 – 534.0 eV	12.45	8.19
	COOH	~532.5 – 533.5 eV	12.83	11.70
	C-O	~531.0 – 532.0 eV	3.26	5.66
	C=O	~530.0 – 531.0 eV	0.24	2.52
<b>Toplam %O</b>			<b>28.73</b>	<b>28.05</b>
<b>Toplam Kompozisyon</b>			<b>100</b>	<b>100</b>

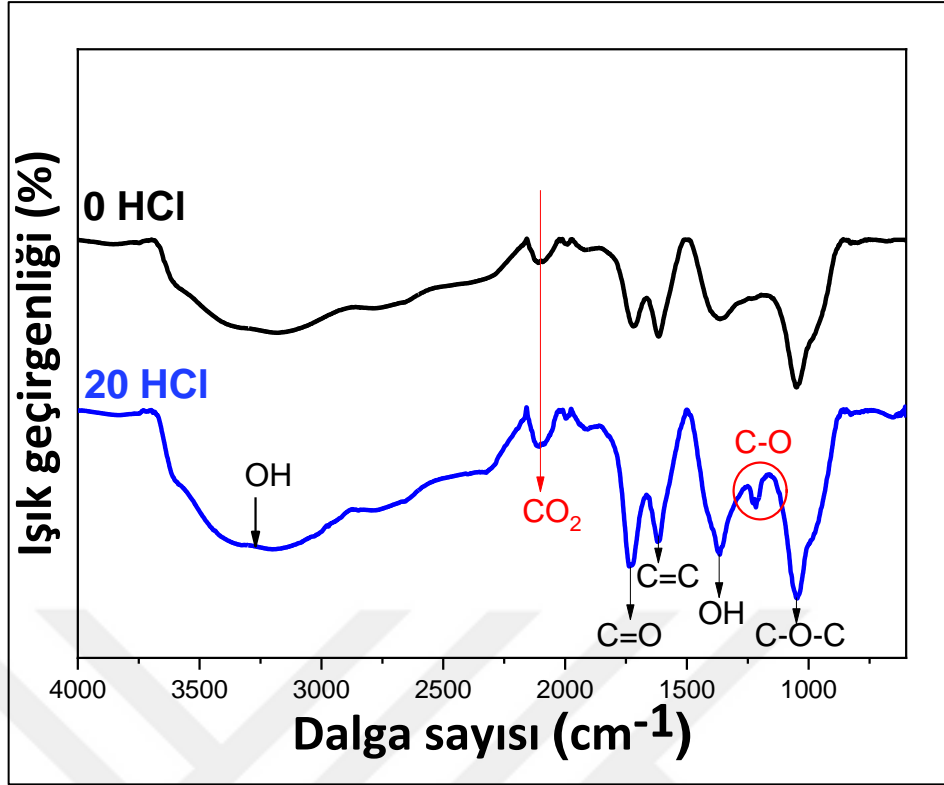
- *Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi*

Grafen oksit yapısında FTIR spektrumu incelendiğinde, fonksiyonel gruplar aşağıdaki gibidir:

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Fonksiyonel Grup	Açıklama
~3400	-OH (hidroksil)	Geniş ve yayvan bant, hidrojen bağları nedeniyle genellikle geniştir
~2350–1980	CO <sub>2</sub> (karbondioksit)	Ortamdan adsorplanmış CO <sub>2</sub> moleküllerine ait karakteristik pik
~1720	C=O (karbonil grubu)	Karboksilik asit, ester veya aldehitlerin C=O gerilme titreşimi
~1620	C=C (aromatik halka)	Aromatik ya da konjuge çift bağlara ait gerilme titreşimi
~1400–1450	-OH bükülme	Karboksil grubundaki -OH kısmının deformasyon titreşimi
~1250	C-O (karboksil/alkoksi)	Karboksil veya esterlerdeki C-O gerilme titreşimi
~1050–1100	C-O-C (epoksi/eter)	Epoksit veya eter gruplarına ait gerilme titreşimleri

0 ve 20 ml HCl ile işlem görmüş GO tozlarının FTIR sonuçları **Şekil 4.10**'da verilmektedir. FTIR spektrumunda yaklaşık 3400 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen geniş bant, hidroksil (-OH) gruplarının varlığına işaret etmekte olup, 0 ve 20 HCl arasında anlamlı bir değişim gözükmemiştir.

Yaklaşık 1720 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen keskin bant, C=O (karbonil) gruplarına atfedilmekte olup, 20 HCl ile işlem görmüş numunede bu bant daha belirgin hale gelmiştir. Bu artış, XPS analizinde C=O gruplarının %0.24'ten %2.52'ye yükselmesi ile desteklenmektedir. Benzer şekilde, 1250 cm<sup>-1</sup> civarında belirginleşen bant ise C-O gerilme titreşimine karşılık gelmekte olup, özellikle alkoksi veya karboksil gruplarına işaret etmektedir. Bu pik, yalnızca 20 mL HCl ile işlem gören örnekte daha net bir şekilde ortaya çıkmış, bu da XPS analizinde C-O içeriğinin %3.26'dan %5.66'ya yükselmesiyle uyumludur.

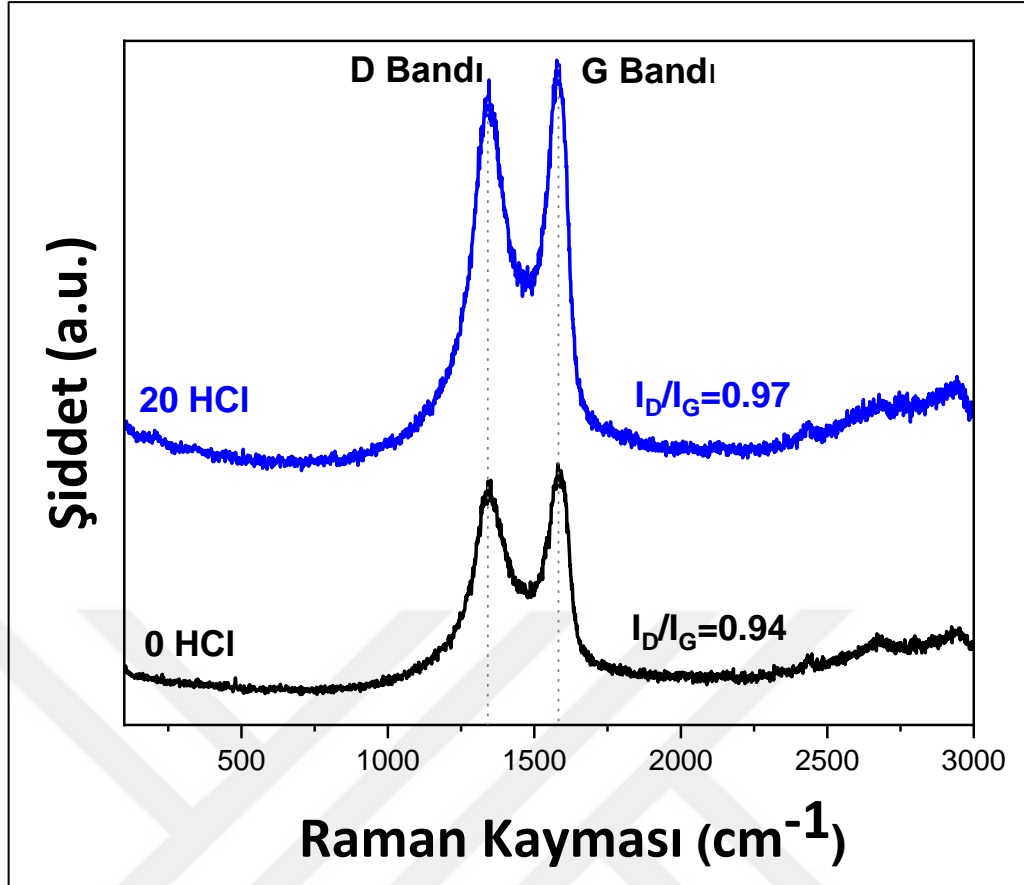


Şekil 4.10: a) 0 ml HCl ve b) 20 ml HCl eklenmiş GO filmlerin FTIR analizi

- **Raman spektroskopisi sonuçları**

Raman spektroskopisi, grafenin yapısal kusurlarını ve düzenli/düzensiz bölgelerini belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Spektrumda  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen D bandı, yapısal kusurlar, kenar etkileri ve simetriyi bozan serbest  $\text{sp}^2$  karbon bağlarından kaynaklanan düzensizlikleri yansıtır. Buna karşılık,  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  civarında yer alan G bandı,  $\text{sp}^2$  hibritleşmiş karbon atomlarının düzenli yapısını temsil eder. D ve G bantlarının şiddetlerinin oranı ( $I_D/I_G$ ), karbon yapısındaki kusur seviyesini belirlemek için önemli bir parametre olarak kabul edilir [144].

Elde edilen Raman spektrumları, GO'nun karakteristik D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) ve G ( $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) bantlarını net bir şekilde ortaya koymuştur. 0 ml ve 20 ml HCl ile işlem görmüş numuneler karşılaştırıldığında, D ve G bantlarının şiddet oranı ( $I_D/I_G$ ) arasında anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Bu durum, HCl işleminin GO'nun karbon iskeletindeki bozukluk derecesine belirgin bir etkisi olmadığını göstermektedir. Şekil 4.11, her iki numuneye ait Raman analiz sonuçlarını sunmaktadır.

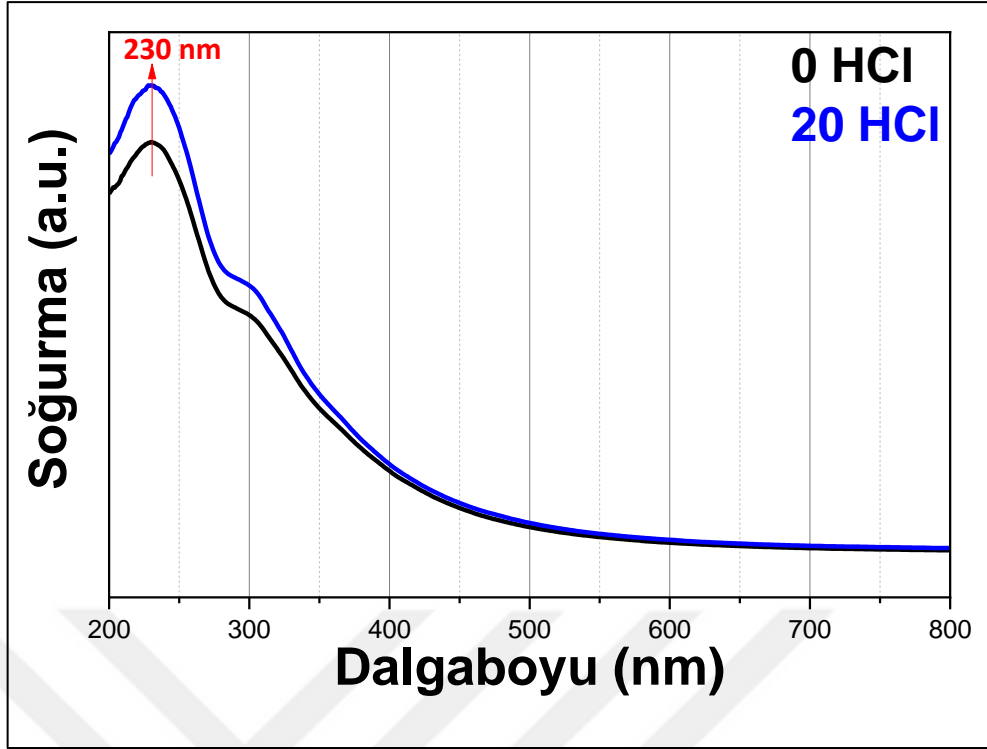


Şekil 4.11. 0 ve 20 ml HCl ile işlem görmüş GO tozlarının Raman spektrumları

Literatürde başarılı bir oksidasyon için  $I_D/I_G$  oranının 0.9–1.1 aralığında olması gerektiği belirtilmektedir [145]. Bu çalışmada elde edilen oranlar, grafitin GO'ya başarılı bir şekilde oksitlendiğini göstermektedir.

- *UV-Vis absorpsiyon spektrum sonuçları*

Şekil 4.12'de, 0 ve 20 ml HCl ile işlem görmüş sulu GO'nun kimyasal yapısı ve sudaki dağılım özelliği için UV-Vis spektrometresi ile ölçülen absorpsiyon grafikleri verilmiştir. GO'nun UV-Vis absorpsiyon spektrumundaki maksimum absorpsiyon,  $\pi-\pi^*$  geçişinin baskın olduğu konjuge yapı ile doğrudan ilişkilidir ve genellikle 230-235 nm aralığında gözlemlenmektedir. 0 ve 20 ml HCl eklenmiş sulu GO'nun UV-Vis absorpsiyon spektrumundaki maksimum absorpsiyon değeri her iki numune için de 230 nm'de gerçekleşmiştir. Ayrıca, 300 nm'de gözlemlenen küçük pik, C=O bağlarının  $n-\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. Bu sonuç, grafitin GO'ya başarılı bir şekilde oksitlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.12. 0 ve 20 ml HCl ile işlem görmüş sulu GO'nun UV-vis spektrumları

### 4.3. Sonuçlar

Bu bölümde, farklı hacimlerde HCl ile muamele edilmiş grafen oksit (GO) yapılarının yapısal ve kimyasal özellikleri çeşitli karakterizasyon teknikleriyle karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Elde edilen başlıca bulgular aşağıda özetlenmiştir:

- ✓ GO'nun zeta potansiyel değerleri ( $-32.6$  ve  $-31.6$  mV), her iki numunenin de kararlı dispersiyon oluşturduğunu göstermektedir. HCl eklenmesi, iletkenliği azaltmış ancak yüzey yükünü belirgin şekilde değiştirmemiştir.
- ✓ XRD analizinde, 0 ve 20 ml HCl ile elde edilen GO tozlarının  $2\theta$  kırınım açısı  $\sim 11.5^\circ$  olarak gözlemlenmiş ve kristal yapıdaki oksidasyon derecesinin benzer olduğu belirlenmiştir.
- ✓ SEM/EDS analizinde C/O oranları 2.17 ve 2.08 olup, iki numune arasında anlamlı yapısal fark gözlenmemiştir. S ve Cl elementlerine rastlanmamıştır.
- ✓ XPS analizleri, HCl ile işlem görmüş GO yüzeyinde C=O ve C-O gruplarında artış, COOH ve H<sub>2</sub>O gruplarında ise azalma olduğunu göstermiştir. HCl'nin grafen oksit yüzeyinde yeniden düzenlenmeye neden olduğunu ve fonksiyonel grup dağılımını

değiştirdiğini göstermektedir. Özellikle COOH gruplarındaki azalma, HCl'nin karboksil gruplarını parçalayarak C=O ve C–O gibi daha stabil oksijenli gruplara dönüştürdüğünü göstermektedir.

- ✓ FTIR sonuçları, 1720 cm<sup>-1</sup>'deki C=O ve 1250 cm<sup>-1</sup>'deki C–O–C piklerinin HCl ile işlem sonrası daha belirgin hale geldiğini göstermiştir. Bu değişim, XPS verileriyle uyumlu şekilde fonksiyonel grup dönüşümünü doğrulamaktadır.
- ✓ Raman analizinde I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı sabit kalmıştır, bu da HCl işleminin yapısal kusur seviyesini etkilemediğini göstermektedir.
- ✓ UV-Vis spektrumunda 230 nm'deki  $\pi$ – $\pi^*$  geçişi ve 300 nm'deki n– $\pi^*$  geçişi, başarılı oksidasyonu desteklemektedir.

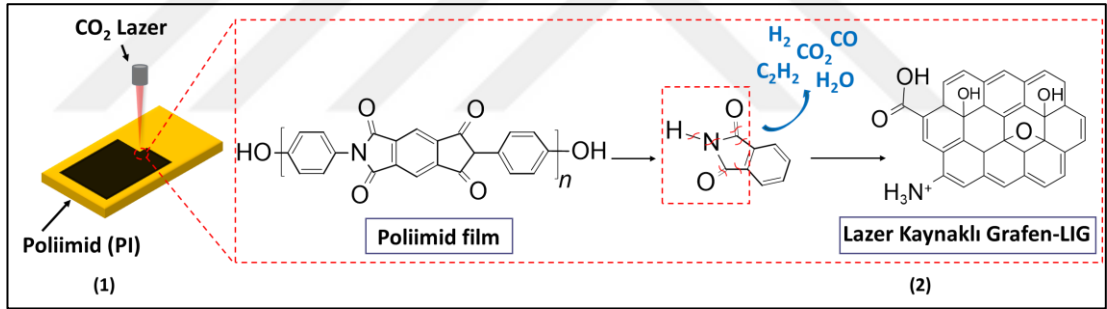


## 5. LAZERLE İNDÜKLENMİŞ GRAFENİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE DNT ALGILAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

### 5.1. Malzemeler ve Yöntemler

#### 5.1.1. Lazerle İndüklenmiş Grafenin Üretimi

LIG, ticari olarak temin edilebilen PI film kullanılarak VLS 6.60 Universal Lazer (10.6  $\mu\text{m}$  dalga boyu) ile üretilmiştir. Lazer sistemi, 40 W maksimum güç kapasitesine sahip olup, bir CO<sub>2</sub> lazer jeneratörü ile desteklenmektedir. Bu lazerle, %12.5 güç ve %10 tarama hızı kullanılarak (yani, tek yönlü tarama modu, soldan sağa) 10 mm  $\times$  10 mm boyutlarında LIG üretilmiştir. Üretilen filmin şematik gösterimi Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Lazer kesici cihazı ile Grafen (Laser Induced Graphene – LIG) üretimi

#### 5.1.2. DNT/TNT'ye Özgü Peptitlerin Film Yüzeyine İmmobilizasyonu

Sensör uygulamalarında, dinitrotoluen (DNT) ve trinitrotoluen (TNT) bağlayıcı peptitlerin immobilizasyonu, patlayıcı tespit sistemlerinin performansını iyileştirmek için hayati bir yaklaşım haline gelmiş olup, çevre korumadan kamu güvenliğine kadar çok çeşitli uygulamaları ele almaktadır [146]. Bu yaklaşım, genellikle zaman alıcı, maliyetli, taşınabilir olmayan ve kapsamlı ekipman, eğitimli operatörler ve karmaşık numune hazırlama gerektiren geleneksel analitik yöntemlerin dezavantajlarını hafifletmeyi amaçlamaktadır [147]. Hassas ve seçici patlayıcı tespiti için kullanılan

yenilikçi peptit tabanlı sensör teknolojileri arasında peptit fonksiyonlu polimer kompozit kaplamalar [148], piezoelektrik mikrokantileverler [149], yüzey plazmon rezonans (SPR) sensörleri [150], yakın kızılötesi (NIR) optik biyosensörler [151], karbon tabanlı sensörler [152] ve kuantum nokta tabanlı sistemler [153] yer almaktadır. Bu gelişmeler, verimli patlayıcı tespit metodolojileri arayışında önemli bir ilerlemeyi temsil etmektedir.

Cerruti ve meslektaşları tarafından yürütülen çalışmada, poli(etilen-ko-glisidil metakrilat) (PEGM) içeren bir polimerik matris, TNT (Trp-His-Trp-Asn-Phe-Lys-Pro-Pro-His-Asp-Leu-Leu-Gly-Gly-Gly-Cys) ve DNT (His-Pro-Asn-Trp-Ser-Lys-Tyr-Ile-Leu-His-Gln-Arg-Gly-Gly-Gly-Cys) reseptörleriyle kovalent olarak bağlanmıştır. Bu bağlanma stratejisinin, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi (GC/MS) ile kanıtlandığı gibi, bu reseptörlerin TNT için seçici bağlanma yeteneklerini koruduğu gösterilmiştir. DNT'nin TNT'ye karşı seçici tespiti, PEGM/TNT reseptörü ile kaplanmış kuvars kristal mikro denge (QCM) kristalleri kullanılarak elde edilmiştir [148].

2012 yılında, Yoo ve arkadaşları, bir çip üzerinde dört mikro reaksiyon odası ve dolayısıyla dört farklı işlevselleştirilmiş yüzey (bir DNT'ye özgü peptit (HPNFSKYILHQRC, SP), bir DNT'ye özgü olmayan peptit (TSMLLMSPKHQAC, NSP), kendiliğinden birleşen tek katman (SAM) ve çıplak bir konsol) içeren yeni bir mikrokantilever dizi çipi gösterdiler ve çoklu hedef tespiti için kullandılar. Mikrokantileverler, yüksek hassasiyet ve seçicilik sağlamak için çok katmanlı SiNx/Ta/Pt/PZT/Pt/SiO<sub>2</sub> piezoelektrik ince filmlerdir. Bu çalışma, nanomekanik konsol sensörlerinin basitlikleri ve çoklu algılama kabiliyetleri nedeniyle elektronik burun sistemleri için güçlü araçlar olduğunu ve ayrıca seçiciliklerinin peptit reseptörleri kullanılarak önemli ölçüde artırılabilirliğini göstermektedir [149].

2017 yılında, Wang ve arkadaşları, hassasiyet, seçicilik, tekrarlanabilirlik, doğrusal aralık ve diğer faktörler açısından en iyi sensör performansını elde etmek için antijen yerleştirme simülasyonu ve taramasıyla elde edilen üç farklı TNT bağlayıcı peptidi (CDR1'in ağır zincirinden türetilen TNTHCDR1, CDR2'den türetilen TNTHCDR2 ve CDR3'ten türetilen TNTHCDR3) inceledi. Bu TNT bağlayıcı peptidler, maleimid fonksiyonlu yüzey plazmon rezonans (SPR) sensörüne dayalı TNT tespiti için kullanıldı. Sonuçlar, TNTHCDR3 peptidinin diğer iki aday peptid arasında TNT'nin doğrudan tespiti için büyük bir potansiyel uygulamaya sahip olduğunu gösterdi [150].

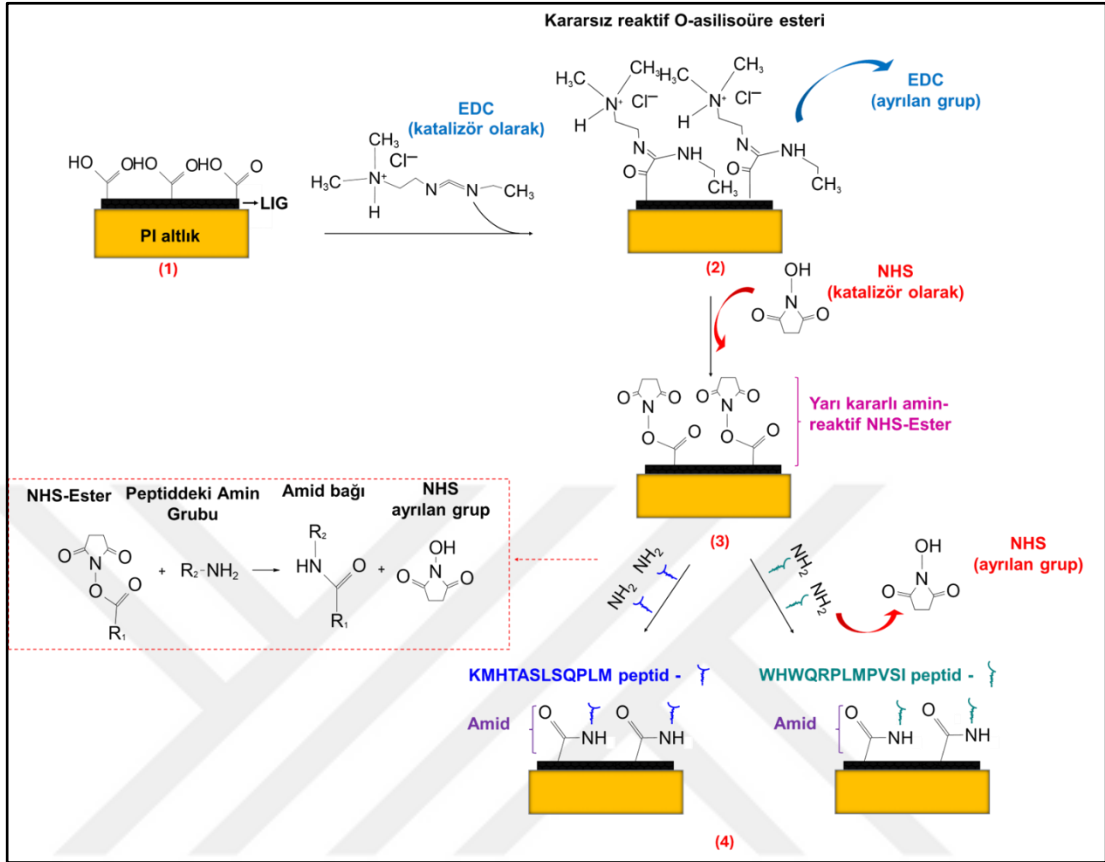
2018'de Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışma, 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) tespiti için peptid fonksiyonlu tek duvarlı karbon nanotüplerden (SWCNT'ler) oluşan hibritlere dayalı yakın kızılötesi (NIR) optik biyosensör geliştirmektir. Bu çalışmada, Anti-TNT monoklonal antikordan türetilen TNT bağlayıcı peptit (amino asit dizisi ARGYSSFIYWFFDFC),  $\pi$  istifleme etkileşimi yoluyla SWCNT'lerin yan duvarına kovalent olmayan bir şekilde immobilize edildi. Çalışmanın sonuçları, yüksek seçicilikle TNT'ye bağlanabilen peptit-SWCNT hibritlerinin NIR optik biyosensörü olarak hassas bir tespit gerçekleştirdiğini gösterdi [151].

2019 yılında Lee ve arkadaşları, trinitrotoluenlerin (TNT'ler) yan ürünleri olan dinitrotoluenleri (DNT'ler) tespit etmek için peptid reseptörü işlevli, indirgenmiş grafen oksit (rGO) tabanlı bir gaz sensörü üzerinde bir çalışma yürüttüler. DNT'ye özgü bağlayıcı peptitler ve DNT'ye özgü olmayan bağlayıcı peptitler rGO üzerine immobilize edildi. İndirgenmiş grafen oksidin yüksek yüzey alanını ve DNT'ye özgü bağlayıcı peptitlerin yüksek bağlanma verimliliğini kullanarak daha hassas ve hızlı patlayıcı tespit eden sensörler geliştirmeye odaklandılar [152].

2020 yılında Komikawa ve arkadaşları, TNT tespiti için hızlı ve basit bir kimyasal sensör geliştirmek amacıyla peptid fonksiyonlu CdTe/CdS kuantum noktaları (QD'ler) kullanan bir floresan tespit sistemi üzerinde bir çalışma yürüttüler. Bu çalışmada, TNT algılama için TNT-BP-C@QDs adlı yeni bir malzeme tasarlandı, bu malzeme, CdTe/CdS QD'leri C-terminusunda sistein ile desteklenmiş bir TNT bağlayıcı peptit (TNT-BP) ile modifiye edilerek elde edildi. Bu malzemenin floresan emisyonunun TNT konsantrasyonu ile orantılı olarak azaldığı sonucuna varıldı [153].

**Şekil 5.2**, LIG (lazerle indüklenmiş grafen) filmini modifiye ederek belirli peptitlerin immobilizasyonu için gerçekleştirdiğimiz deneysel prosedürü göstermektedir. Genel olarak, süreç, yüzeyinde karboksil grupları (COOH) bulunan lazerle indüklenmiş grafen (LIG) oluşturmak için lazerle işlenmiş bir PI (poliimid) altlık ile başlar. Lazerle indüklenmiş grafen üzerinde peptitleri immobilize etmek için öncelikle grafen, karbodiimid kimyası kullanılarak aktive edilir. Karbodiimid (EDC - 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid hidroklorür) katalizörü, karboksil grupları ile reaksiyona girerek kararsız ve reaktif bir O-asilizosüre ester oluşturur. Bu ara ürünün stabilize edilmesi ve amid bağının oluşumunun teşvik edilmesi için, bir diğer ortak katalizör olan NHS (N-hidroksisüksinimid) eklenir ve bu sayede daha kararlı bir amin-

reaktif NHS ester meydana gelir. Bu ester, primer aminlerle etkili bir şekilde konjüge olarak kararlı amid bağlarının oluşmasını sağlar [154, 155].



**Şekil 5.2.** EDC+NHS kullanılarak LIG filminin DNT (KMHTASLSQPLM) ve TNT (WHWQRPLMPVSI) spesifik peptitler ile bağlanması.

Bu tezde, lazerle indüklenmiş grafeni aktive etmek ve DNT'ye özgü (KMHTASLSQPLM) ve TNT'ye özgü (WHWQRPLMPVSI) peptitleri immobilize etmek için EDC-NHS karbodiimid reaksiyonunu kullanıldı. İlk olarak, LIG yüzeyi etanol, PBS 1X ve deiyonize su ile temizlendi. Ardından, yüzeydeki karboksil gruplarının aktive olması için film, PBS içinde 100 mM EDC ve 50 mM NHS içeren bir çözeltiliye iki saat boyunca oda sıcaklığında daldırıldı. Yüzey tekrar etanol ve deiyonize su ile temizledikten sonra, PBS (pH 7,4) içinde 250 µg/ml konsantrasyonunda çözülmüş DNT'ye özgü peptitler uygulandı ve gece boyunca 4 °C'de inkübe edildi. Aynı işlemi TNT'ye özgü peptitler için de tekrarlandı Bu süreç, biyomoleküllerin yüzeylere bağlanmasında yaygın olarak kullanılan bir biyokonjugasyon kimyası yöntemidir ve biyosensörler, ilaç taşıma sistemleri ve biyoaktif malzemeler gibi uygulamalarda oldukça kullanışlıdır [156].

Peptitlerin yüzeye bağlanması: Peptitlerde serbest amino (N-terminus) ve karboksil (C-terminus) grupları yer alır. Bu serbest grupların varlığı, peptitlerin birleşme ve hidroliz gibi tepkimelere girmesine imkân tanır. Peptitler, grafen tabanlı filmlere N-terminus ve karboksil (COOH) grupları aracılığıyla bağlanma reaksiyonu gerçekleştirir [157].

TNT/DNT moleküllerinin peptitlere bağlanması aşağıdaki gibidir:

"WHWQRPLMPVSI" dizilimindeki peptitin TNT (Trinitrotoluen) molekülü ile etkileşime gireceği muhtemel mekanizmaları şöyle özetleyebiliriz:

- Hidrofobik Etkileşimler: Peptitteki triptofan (W), lösin (L), prolin (P) ve izolösin (I) gibi hidrofobik amino asitler, TNT'nin aromatik halkası ile hidrofobik bağlar kurar.
- Hidrojen Bağları: TNT'nin nitro grupları, peptitteki glutamin (Q) gibi polar amino asitlerle hidrojen bağları oluşturabilir. Ayrıca, arginin (R) içindeki guanidino grubu da hidrojen bağları oluşturur.
- İyonik Etkileşimler: Peptitin arginin (R) gibi bazik amino asitleri, TNT'nin potansiyel olarak yüklü bölgeleriyle iyonik etkileşimlerde bulunur.
- Van der Waals Etkileşimleri: TNT'nin aromatik halkası, peptit diziliminde yer alan triptofan (W) ve prolin (P) amino asitleri ile zayıf Van der Waals etkileşimleri kurar.

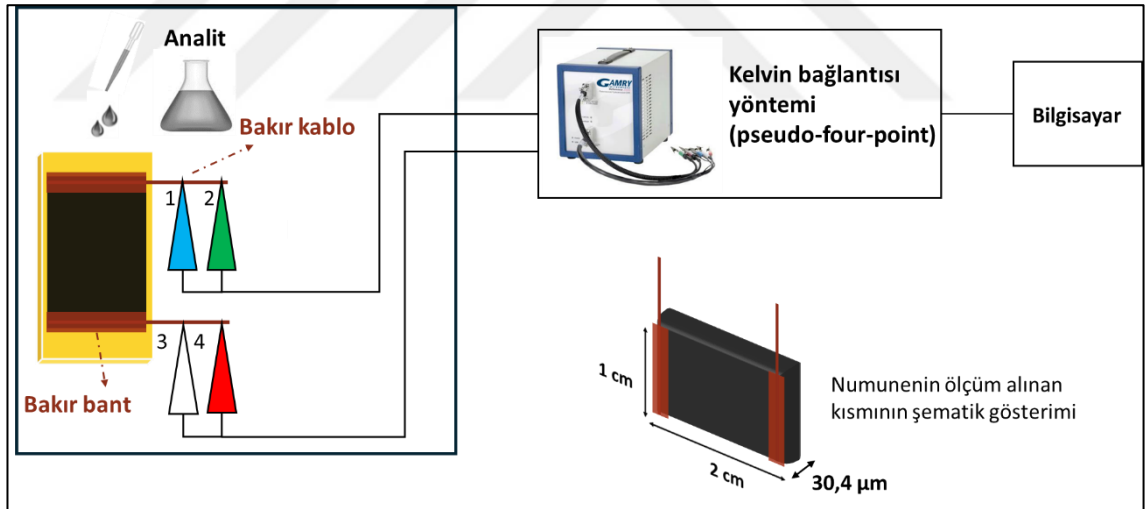
"KMHASLSQPLM" dizilimli peptitin DNT (Dinitrotoluen) molekülü ile etkileşime gireceği muhtemel mekanizmaları şöyle özetleyebiliriz:

- Hidrofobik Etkileşimler: Peptitin içerdiği metionin (M) ve lösin (L) gibi hidrofobik amino asitler, DNT'nin aromatik halkası ile hidrofobik bağlar kurar.
- Hidrojen Bağları: DNT molekülündeki nitro grupları, peptitte bulunan serin (S) ve glutamin (Q) gibi polar amino asitlerle hidrojen bağları oluşturur.
- İyonik Etkileşimler: DNT'nin potansiyel yüklenmiş kısımları, peptitin içerisindeki lizin (K) gibi bazik amino asitlerle iyonik bağlar kurar.
- Van der Waals Etkileşimleri: DNT'nin aromatik halkası, peptitteki alanin, lösin gibi amino asitlerle zayıf Van der Waals etkileşimleri yapar [158].

### 5.1.3. Sensörlerin Elektriksel Ölçüm Şeması

Başlangıçta, indirgenmiş grafen oksit (rGO) çözeltisi kullanılarak esnek sensör üretimi hedeflenmiş ve grafen oksit çözeltisi PET altlık üzerine damlatma yöntemiyle uygulanmıştır. Ancak elde edilen filmler, yüzey homojenliği açısından yetersiz kalmış, gözenekli ve düzensiz bir morfoloji sergilemiştir. Bu durum, sensör performansını olumsuz yönde etkilediğinden, alternatif bir üretim yöntemi olarak LIG teknolojisine geçilmiştir.

LIG, DNT tabanlı patlayıcıların tespiti için geliştirilen esnek sensörlerin üretiminde kullanılan bir yöntem olarak tercih edilmiştir. Üretim sürecinde, esnek bir polimid (PI) film altlık üzerinde bir CO2 lazer kullanılmıştır. Lazer ayarları %10 hız, %12,5 güç ve 500 PPI olarak optimize edilmiştir. DNT ve diğer analitlerin direnç testleri için, 2 × 1 cm boyutlarında LIG filmler üretilmiş, elektriksel bağlantılar bakır teller aracılığıyla sağlanmış ve bakır bant ile sabitlenmiştir. Ölçüm düzeneği ve numunenin düzeneğe bağlanma şekli Şekil 5.3'te verilmektedir.



**Şekil 5.3:** DNT ve diğer analitlerin direnç ölçümleri için hazırlanan LIG numunesinin ölçüm düzeneğine bağlanma düzeni.

Ölçümler sırasında cihazın yazılım arayüzünde LSV (Linear Sweep Voltammetry) tekniği seçilmiş ve parametreler aşağıdaki şekilde ayarlanmıştır:

- Başlangıç Gerilimi (Initial E): 0 V
- Bitiş Gerilimi (Final E): 0.5 V
- Taramalama Hızı (Scan Rate): 20 mV/s

- Adım Boyutu (Step Size): 2 mV
- Örnekleme Alanı (Sample Area): 1 cm<sup>2</sup>
- Maksimum Akım (Max Current): 1000 mA
- IR Düzeltmesi (IRComp): Kapalı (None)
- Eşitleme Süresi (Equil. Time): 0 s
- Ölçüm Modu (Sampling Mode): Gürültü (daha düşük gürültü ile veri toplama)

Ölçüm süreci aşağıdaki temel adımlar izlenerek gerçekleştirilmiştir:

- Gerilim Uygulama: LSV tekniği ile sensör yüzeyine 0 V'tan 0.5 V'a kadar doğrusal bir potansiyel taraması uygulanmıştır.
- Akım Ölçümü: Uygulanan her gerilim adımında, sensör üzerinden geçen akım değeri kaydedilmiştir.
- Direnç Hesaplama: Ölçülen akım (I) ve gerilim (V) değerleri kullanılarak Ohm Kanunu ( $V = I \times R$ ) temel alınarak direnç (R) hesaplanmıştır.

Bu çalışmada, LIG tabanlı sensörlerin 2,4-dinitrotoluen (DNT) analitlerine karşı elektriksel yanıtını değerlendirmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda DNT çözeltileri hazırlanmıştır. DNT çözeltilerinin hazırlanmasında, etanol çözücü olarak tercih edilmiştir, çünkü DNT etanolde iyi çözünür ve elde edilen çözelti, sensör yüzeyine homojen şekilde uygulanabilir niteliktedir [159]. Hazırlık aşamasında, DNT öncelikle uygun miktarda ölçülerek etanol içinde çözülmüş ve ardından farklı derişimlerde (0.1 M, 10<sup>-3</sup> M, 10<sup>-6</sup> M ve 10<sup>-9</sup> M) çözeltiler hazırlanmıştır. Bu derişim aralığı, sensörün hem yüksek hem de ultra düşük DNT seviyelerine karşı duyarlılığını değerlendirmek için ayarlanmıştır.

0.1 M DNT stok çözeltisi, 2.27 g DNT'nin 100 ml etanol içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Bu yüksek konsantrasyon, sensörün maksimum yanıt verdiği koşulları temsil etmektedir. Doğru ve tekrarlanabilir konsantrasyon değerleri elde edebilmek amacıyla, önce bu ana stok çözelti hazırlanmış, ardından hedef konsantrasyonlara ulaşmak için seri seyreltmeler gerçekleştirilmiştir. Örneğin, 0.1 M stok çözeltilerden 1 ml alınarak 99 ml etanol ile karıştırıldığında 10<sup>-3</sup> M çözelti elde edilmiştir. Daha sonra bu çözeltilerden 1 ml alınarak 999 ml etanol ile seyreltilerek 10<sup>-6</sup> M, ardından yine aynı yöntemle 10<sup>-9</sup> M DNT çözeltileri hazırlanmıştır. Bu adımlar, sensör yanıtının farklı

DNT konsantrasyonlarına karşı test edilmesi için kontrollü ve sistematik bir yöntem sunmaktadır.

Tüm çözeltiler uygulama öncesi manyetik karıştırıcıda homojen hale getirilmiştir. Elde edilen DNT çözeltileri, belirli hacimlerde LIG yüzeyine damlatılmıştır. Bu işlem sırasında, her bir sensör yüzeyine yalnızca tek konsantrasyon seviyesi uygulanmış ve uygulama sonrası etanolün buharlaşmasına izin verilerek DNT'nin yüzeye etkili bir şekilde adsorbe olması sağlanmıştır.

#### 5.1.4. Elektriksel Ölçüm Verilerinin Değerlendirilmesi

Her bir analit için 8 farklı hem yalın LIG filmler hem de DNT'ye özgü peptit ile immobilize edilmiş filmler hazırlanmış ve her biri için tek bir direnç ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bu durumda, her konsantrasyon seviyesi için elimizde 8 adet direnç değeri bulunmaktadır ( $n = 8$ ). Bu veriler üzerinden istatistiksel analiz aşağıdaki parametreler kullanılarak yapılmıştır:

- Ortalama (Mean,  $\bar{R}$ )

Tüm numunelerin direnç değerlerinin aritmetik ortalaması alınarak hesaplanır. Bu değer, sensörlerin ortalama elektriksel yanıtını temsil eder.

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^8 R_i}{n} \quad (5.1)$$

- Standart Sapma (Standard Deviation, SD)

Direnç değerlerinin ortalamadan ne kadar saptığını gösterir. Sensörler arası ölçüm değişkenliğini ifade eder.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^8 (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} \quad (5.2)$$

- Standart Hata (Standard Error of the Mean, SEM)

Ortalama değer ne kadar güvenilir olduğunu gösterir. Grafiklerde hata çubuğu olarak  $\pm SEM$  değeri kullanılır.

$$SEM = \frac{SD}{\sqrt{n}} \quad (5.3)$$

DNT moleküllerini yüzeye bağlanması sonucu oluşan elektriksel değişiklikleri ölçmek için tepkiyi ( $T_{TNT}$ ,  $T_{DNT}$ ) hesaplarken aşağıdaki adımlar izlenecektir:

**Başlangıç Direncin Ölçümü:** Öncelikle, moleküllerin yüzeye bağlanmadan önce sistemin başlangıç direnci ölçülecektir ( $R_{başlangıç}$ ).

**Analit Damlatıldıktan Sonra Direnç Ölçümü:** Moleküllerin yüzeye bağlandıktan sonra direnç değeri ölçülecektir ( $R_{son}$ ).

**Direnç Değişimi:** Maddenin yüzeye bağlanması sonucu oluşan direnç değişikliği şu formülle hesaplanabilir:

$$\Delta R = R_{Son} - R_{Başlangıç} \quad (5.4)$$

**Tepki (T):** Tepki, direncin başlangıç değerine göre ne kadar değiştiğini kesirli olarak gösterir ve yüzde olarak verilir:

$$\% T_R = \frac{\Delta R}{R_{Başlangıç}} \times 100 \quad (5.5)$$

#### **Algılama Limiti (LOD) Hesaplama Yöntemi:**

Algılama limiti (Limit of Detection-LOD), bir sensör veya analitik bir aletin tespit edebileceği en düşük analit konsantrasyonunu veya miktarını ifade eder. Bir sensör, LOD değerinin altında olan konsantrasyonlardaki analiti tespit edemezken, bu değer üzerinde konsantrasyonlarda tespit edebilir. LOD değeri, aletin hassasiyeti ve ölçüm sırasında karşılaşılan gürültü gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterebilir. İlk olarak, ölçümlerinizi boş örneklerle (DNT içermeyen etanol) yaparak arka plan sinyalinin standart sapmasını buluruz. Bulunan değerleri kullanarak LOD aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$LOD = T_0 + 3S_0 \quad (5.6)$$

Burada  $T_0$  analit içermeyen (% etanol) örnekler için saptanan değer (arka plan sinyali) ve  $S_0$  ise bu değer için standart sapmasıdır.

#### **Seçicilik Hesaplama Yöntemi (S):**

Sensörün belirli bir maddeye (DNT gibi) karşı diğer maddelere (Nitrotolüen, tolüen ve etanol) duyarlılığını belirleyen bir oranı temsil eder. Seçicilik değerlerini nitrotolüen,

etanol ve tolüen için belirlenir. DNT'nin tespit limiti konsantrasyonunda bu bileşiklerin buharlarına maruz bırakarak sensörün bu analitlere olan tepkisi ölçülür. Elde edilen verilerle aşağıda yer alan formül aracılığıyla seçicilik değeri hesaplanır:

$$S = \frac{T_{R,DNT}}{T_{R,analit}} \quad (5.7)$$

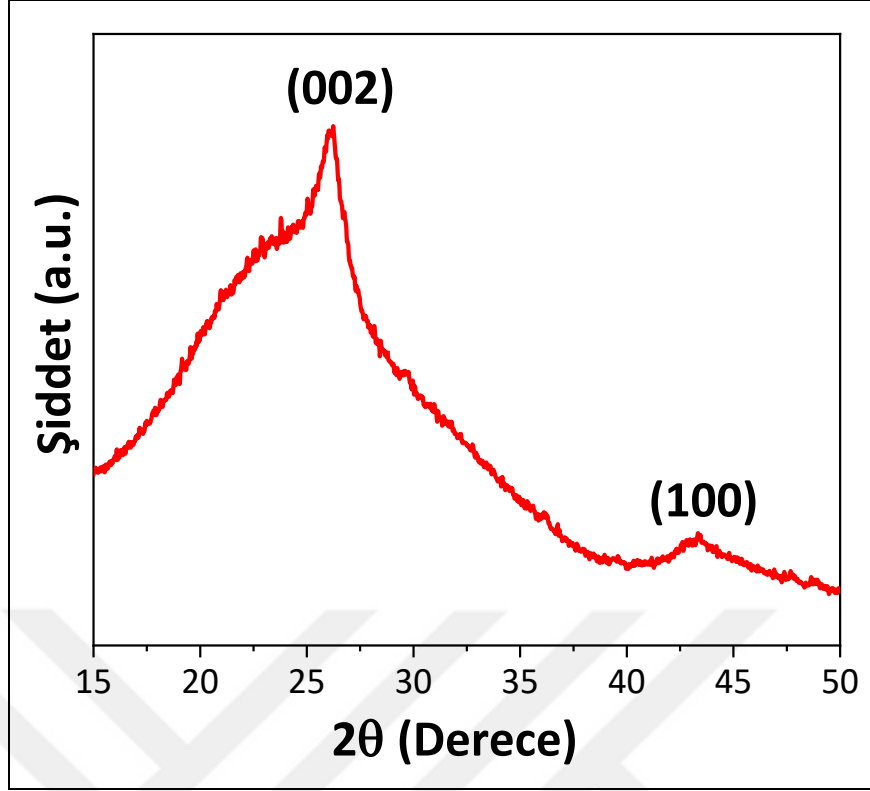
Bu tanıma göre,  $S > 1$  olması sensörün DNT'ye karşı daha yüksek seçiciliğe sahip olduğunu,  $S < 1$  olması ise sensörün diğer analite daha duyarlı olduğunu göstermektedir [160].

## 5.2. Bulgular ve Tartışmalar

### 5.2.1. Kristal Yapı Analizi

- *X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi*

PI filminden kazınan LIG tozunun kristal yapısı, X-ışını difraksiyonu (XRD) yöntemi ile analiz edilmiştir. **Şekil 5.4**'te verilen XRD analizine göre, grafen bazlı malzemelerin (002) ve (100) kristal düzlemlerine karşılık gelen karakteristik tepe noktaları sırasıyla  $2\theta = 26.1^\circ$  ve  $2\theta = 43.1^\circ$  olarak tespit edilmiştir. Bu tepe noktalarına ait aralık mesafeleri (d-spacing) ise yaklaşık olarak  $3.4 \text{ \AA}$  ve  $2.09 \text{ \AA}$  olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.4: LIG film üzerinden kazınan tozların XRD analizi

Düzleme dik yönde ( $L_{002}$ ) ortalama grafen katman sayısını belirlemek için Scherrer denklemini kullanılmıştır:

$$L_{002} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$k$  şekil faktörüdür (genellikle 0.94),  $\lambda$  X-ışını dalga boyu,  $\beta$  yarı maksimum genişlikte tam genişlik (FWHM) radyan cinsinden ölçülmüştür,  $\theta$  Bragg açısıdır.

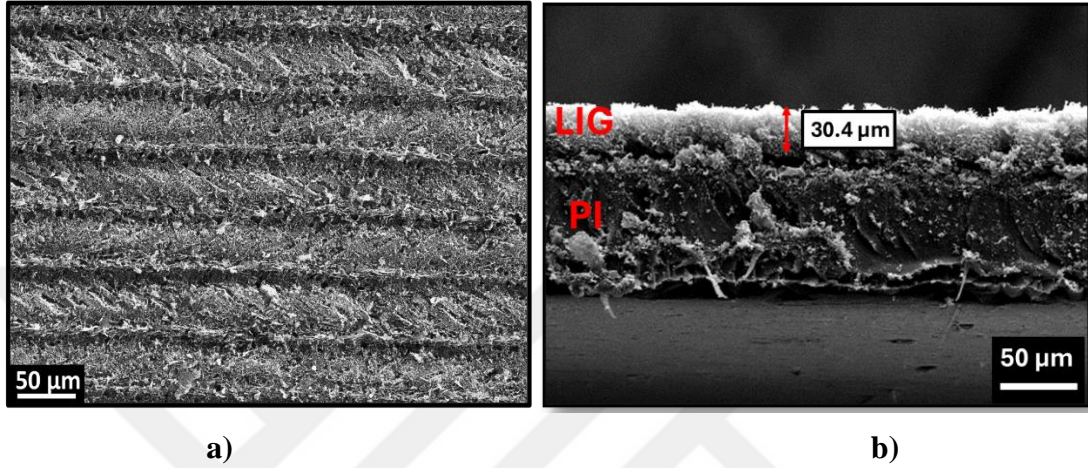
Grafen katman sayısı  $N$ ,  $L_{002}=(N-1)d_{002}$  ilişkisinden belirlendi, burada  $d_{002}$  grafen düzlemleri arasındaki ortalama ara katman boşluğunu temsil eder [129]. Denklemler göz önüne alındığında, (002) düzlemindeki ortalama grafen katman sayısı için  $N = 5.3$  olarak hesaplanmıştır.

## 5.2.2. Mikroyapı ve Kimyasal Kompozisyon Analizi

- *Taramalı Elektron Mikroskobu (Sem) Sonuçları*

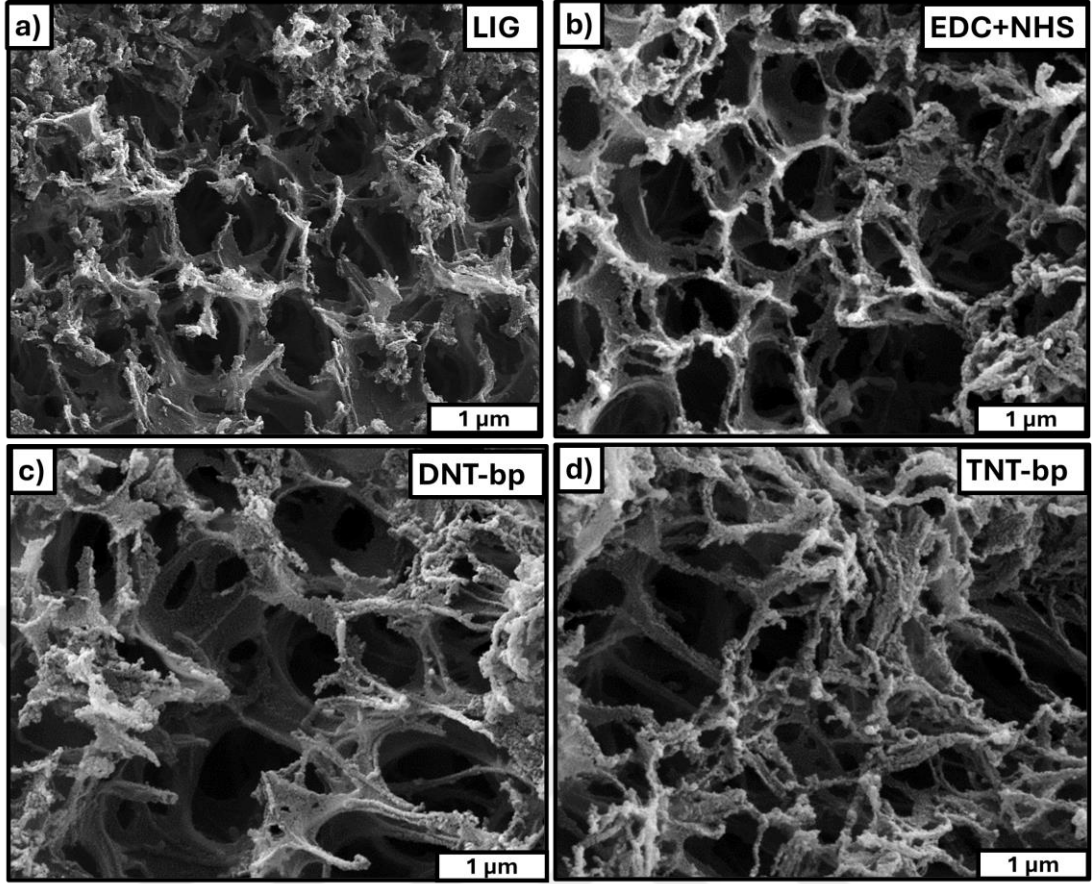
Lazerle indüklenmiş grafen (LIG) filminin morfolojisi ve kesitsel görüntüsü, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir (Şekil 5.4). Düşük

büyütmeli SEM görüntüsünde (**Şekil 5.5.a**) görüldüğü gibi, film yüzeyinde yaklaşık 50 µm aralıklarla düzenli bir şekilde oluşan tarama izleri yer almaktadır. Kesitsel SEM görüntüsünde (**Şekil 5.5.b**) ise LIG filminin kalınlığının yaklaşık 30 µm olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, LIG filminin yüzey morfolojisi ve yapısal özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır.



**Şekil 5.5:** LIG filminin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri: a) düşük büyütmeye ve b) LIG filminin kesitsel görüntüsü.

LIG, EDC+NHS ile fonksiyonelleştirme, DNT-bp ve TNT-bp'in LIG film yüzeyine immobilizasyon sonrası, yüzey morfolojileri aynı büyütmeye **Şekil 5.6**'da gösterilmiştir. **Şekil 5.6 a**'daki yüksek büyütmeye görüntülerinde, LIG filmleri gaz halindeki ürünlerin hızlı salınımı nedeniyle köpük benzeri bir görünüme sahip poroz yapılar sergilemektedir. Gözenek boyutları nanometreden mikrometreye kadar değişmektedir. EDC+NHS fonksiyonelleştirmesi ve DNT-bp ile TNT-bp immobilizasyon sonrası LIG filminin yüzey morfolojileri, gözenekli bir yapı göstermektedir (**Şekil 5.6 (b-d)**). Immobilizasyon sonrası yüzeylerde belirgin bir fark gözlenmemiştir.



**Şekil 5.6:** a) LIG, b) EDC+NHS ile fonksiyonelleştirilmiş, c) DNT-bp ve d) TNT-bp ile immobilize edilmiş filmlerin aynı büyütmadaki SEM görüntüleri

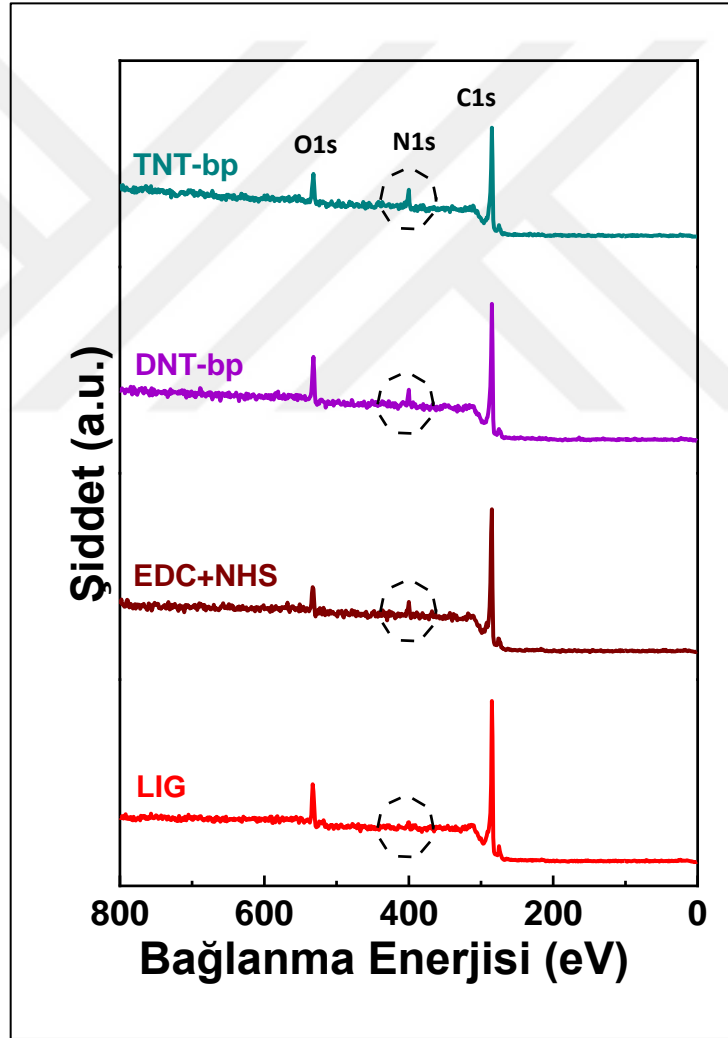
C/O oranı ve N% değerleri, EDS sonuçları kullanılarak **Tablo 5.1**'de verilmiştir. EDS analizi, LIG filmlerinde karbon ve oksijenin varlığını ortaya koymuştur. EDC+NHS fonksiyonelleştirmesi ve DNT-bp, TNT-bp immobilizasyonları sonrası filmlerin EDS analizlerinde, azot yüzdesinde bir artış gözlenmiştir. EDC+NHS ile fonksiyonelleştirmenin ardından azot ve C/O değerlerindeki belirgin artış, NHS-esterin yapısından kaynaklanmaktadır. DNT-bp ve TNT-bp'nin LIG yüzeyine immobilizasyonu sonrası azot elementindeki ek artış, peptid yapısında bulunan amid grubuna (N-(C=O)) bağlıdır.

**Tablo 5.1:** LIG, EDC+NHS ile fonksiyonelleştirme, DNT-bp ve TNT-bp'in LIG film yüzeyine immobilizasyon sonrası filmlerin elementel dağılımı.

Atomic %	LIG	EDC+NHS	DNT-bp	TNT-bp
C/O	17.52	19.11	16.31	15.73
N	0	3.45	4.07	5.12

- *X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Sonuçları*

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri, çıplak LIG ve EDC+NHS, DNT-bp ve TNT-bp ile immobilize edilmiş filmlerin C, O ve N atom yüzdelerini belirlemek için yapılmıştır (**Tablo 5.2**). XPS tarama ve yüksek çözünürlüklü spektrum analizleri CASAXPS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. LIG filmi bileşimi, yüksek oranda karbon ve düşük oranda azot içermekte olup, bu da göreceli olarak yüksek saflıkta ve düşük derecede oksidasyonla hazırlanan bir grafenin başarılı bir şekilde oluşturulduğunu göstermektedir (**Şekil 5.7**). LIG filmi, C1s için ~284 eV, N1s için ~400 eV ve O1s için ~533 eV gibi belirgin karakteristik pikler göstermiştir.



**Şekil 5.7:** a) LIG, EDC+NHS ile fonksiyonelleştirme, DNT-bp ve TNT-bp'in LIG film yüzeyine immobilizasyon sonrası filmlerin XPS Survey analizi

**Tablo 5.2:** LIG, EDC+NHS ile fonksiyonelleştirme, DNT-bp ve TNT-bp'in LIG filmlerin C, N ve O bileşenlerinin atom yüzdeleri.

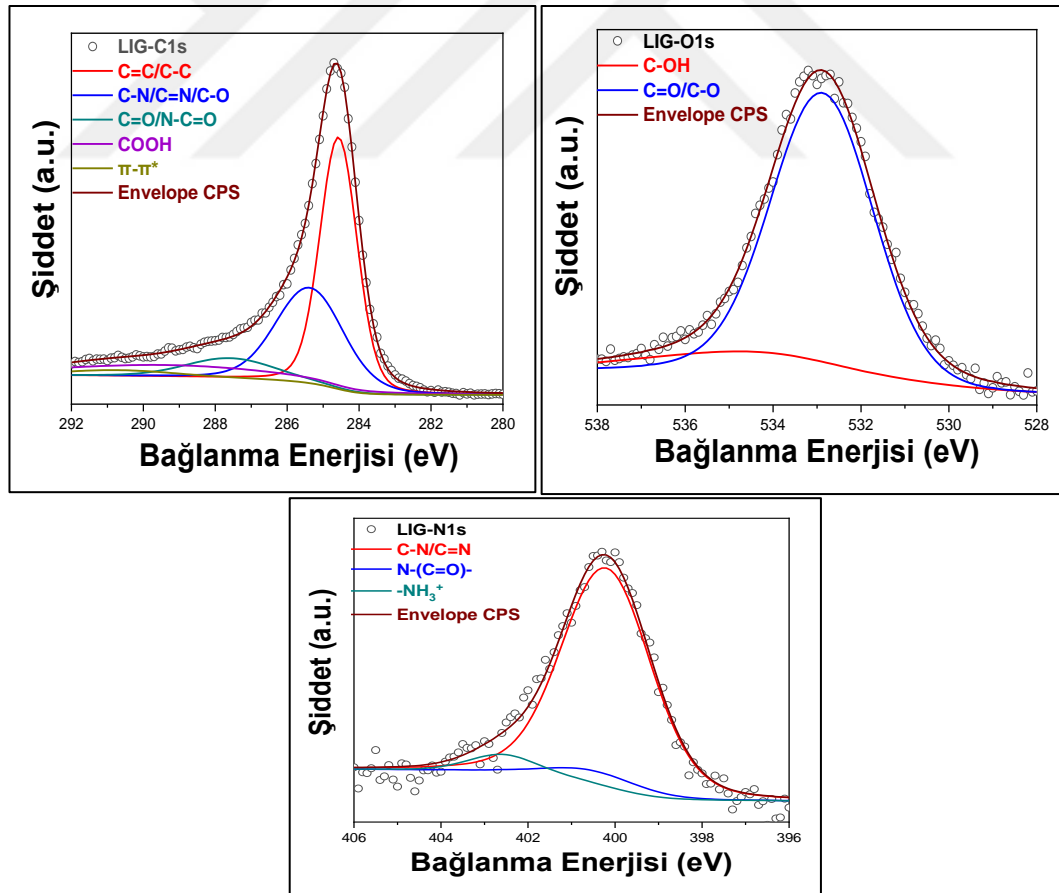
At. %	C	O	N
LIG	88.31	9	2.69
EDC+NHS	89.71	5.99	4.30
DNT-bp	85.61	8.78	5.61
TNT-bp	85.34	8.22	6.44

**Şekil 5.8.a)**'da görüldüğü gibi, LIG'in C1s spektrumunda, grafitik bir yapıya sahip malzemelerin karakteristik olarak dar ve asimetrik bir ana tepe göstermektedir. 284.8 eV'deki C-C/C=C tepe noktası, genellikle  $sp^2$  karbona işaret etmektedir. Diğer tepe noktaları, yaklaşık olarak ~286 ile 289 eV arasında değişen değerlerde gözlemlenmiş olup, bu değerler çeşitli karbon-oksijen ve karbon-azot bağlarını işaret etmektedir. ~290.9 eV civarında gözlemlenen geniş tepe, grafen yapıya sahip malzemelerde ve aromatik halkalar içeren malzemelerde yaygın olarak görülen  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini göstermektedir [161]. LIG'nin N1s spektrumu ise üç farklı bileşenin varlığını ortaya koymaktadır (**Tablo 5.3**'te listelenmiştir). **Tablo 5.3**'e göre, 400 eV'deki yoğun tepe, LIG filmi üretmek için kullanılan PI filmindeki C-N grubuna atfedilmiştir. Diğer iki tepe noktası ise sırasıyla 400.2 eV ve 402.4 eV'de gözlemlenmiş olup, bunlar amid ve protonize azot türlerine atfedilmiştir.

XPS analizinin sonucunda, EDC+NHS fonksiyonelleştirme işleminden sonra toplam azot içeriğinin yaklaşık 1.6 kat arttığı gözlemlenmiştir (**Şekil 5.8**). Fonksiyonelleştirme işleminden sonra, LIG filmine göre karboksil grupların (COOH) oranında bir azalma ve C-N/C=N/C-O oranında belirgin bir artış gözlemlenmiştir (**Şekil 5.8.b**). Başka bir önemli farklılık, O1 spektrumunda 531.5 eV'de tespit edilen ve O-C=O ester fonksiyonel gruplara atfedilen bir bileşenin varlığıdır. Bu, EDC+NHS fonksiyonelleştirme işleminden sonra LIG yüzeyinde yarı-stabil Amin reaktif NHS-esterin oluştuğunu doğrulamaktadır. XPS analizi, Peptid Immobilizasyonu bölümünde şematik olarak gösterilen EDC+NHS fonksiyonelleştirme işleminin başarılı olduğunu doğrulamıştır.

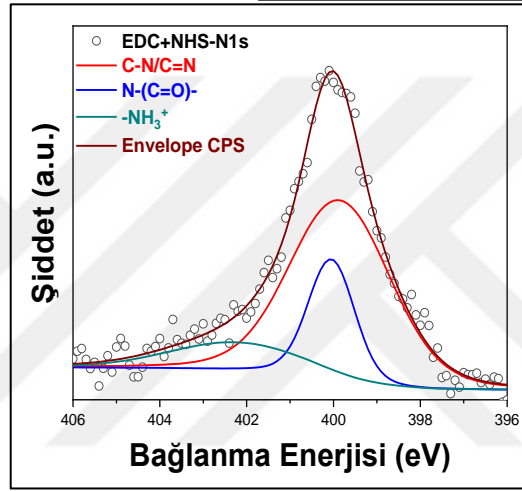
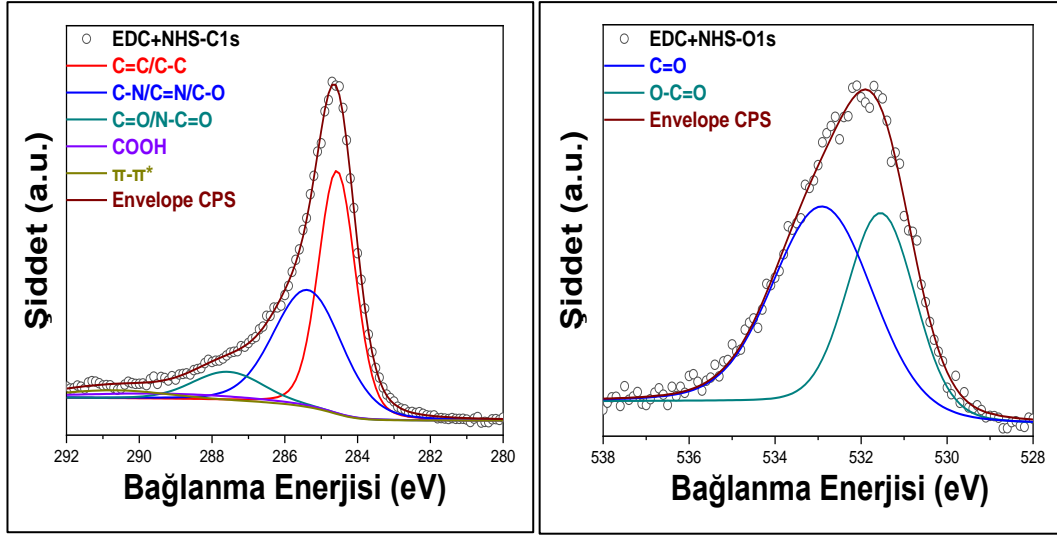
DNT-bp ve TNT-bp örneklerinin C1s tepe noktaları (**Şekil 5.8.(c-d)**) dört farklı fonksiyonel grup içermektedir. LIG'in C1 spektrumuyla karşılaştırıldığında, DNT-bp

ve TNT-bp örneklerinin C1s spektrumunda önemli farklılıklar görülmektedir. Her iki örnekte de,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin yüzdesi %0'a düşmüştür. Lazerle indüklenmiş grafen tabakası bir peptit tabakasıyla kaplandığından, XPS yüzey analizinde  $\pi \rightarrow \pi^*$  dönüşümüne ait hiçbir tepe gözlenmemiştir. Ana farklılık yüksek çözünürlüklü N1s spektrumunda gözlemlenmiştir. 400.2 eV'deki tepe, N-(C=O)- bağlarının (amid) varlığını göstermektedir. Her iki peptitte yapılan C1s analizinde amid grubunun yüzdesi birbirine çok yakın olmasına rağmen, N1s analizinde 2,4 kat fark gözlenmiştir. Ancak her iki peptitte de aynı miktarda C-N bağları, N-C=O grupları ve 12 protonlanmış azot bulunmaktadır. NHS, N-C=O fonksiyonel grubunu içerir ancak protonlanmış azot içermez. TNT-bp ile immobilize edilen filmlerde, DNT-bp ile immobilize edilen filmlere kıyasla daha az protonlanmış azot ve daha fazla N-C=O fonksiyonel grubu elde edilmiştir (Tablo 5.3). Bu, yüzeyde TNT-bp ile immobilize edilmiş filmlerin NHS kalıntıları içerdiğini göstermektedir. Bu sonuç, DNT-bp'nin biyo-fonksiyonelleştirme verimliliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

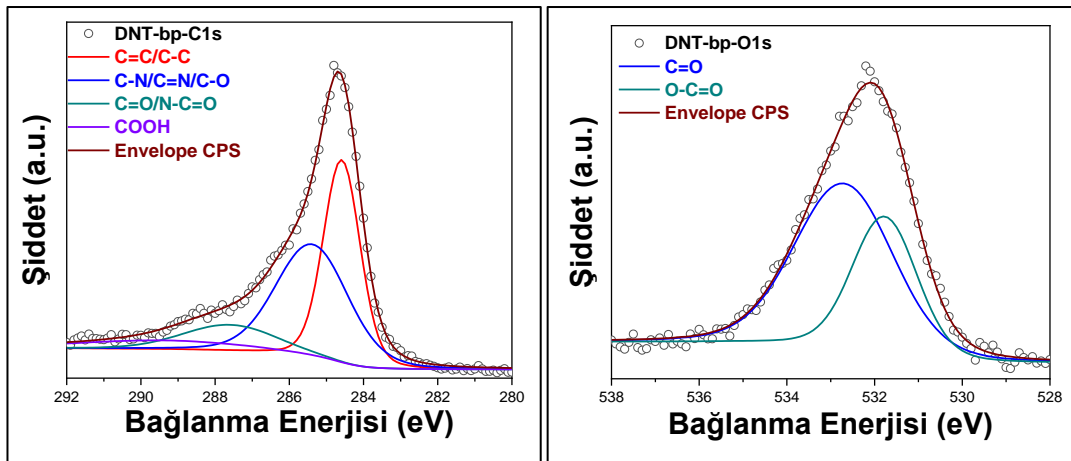


a)

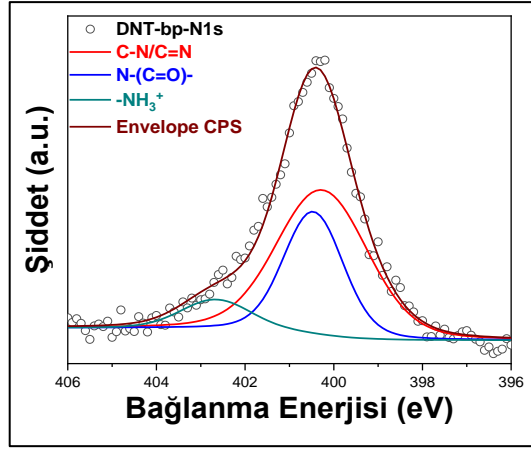
Şekil 5.8: a) LIG, b) EDC+NHS, c) DNT-bp ve d) TNT-bp immobilize edilmiş filmlerin yüksek çözünürlüklü C1s, O1s ve N1s XPS spektrumları



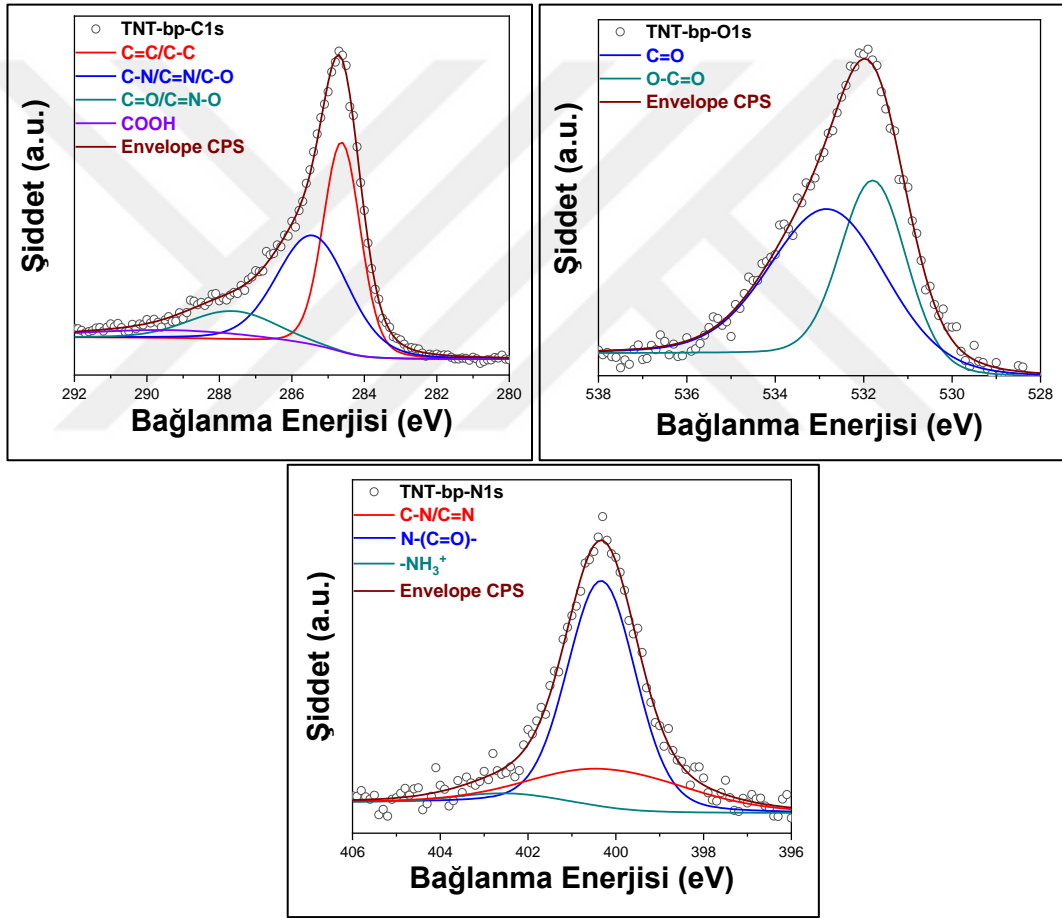
b)



Şekil 5.8 Devam: a) LIG, b) EDC+NHS, c) DNT-bp ve d) TNT-bp immobilize edilmiş filmlerin yüksek çözünürlüklü C1s, O1s ve N1s XPS spektrumları



c)



d)

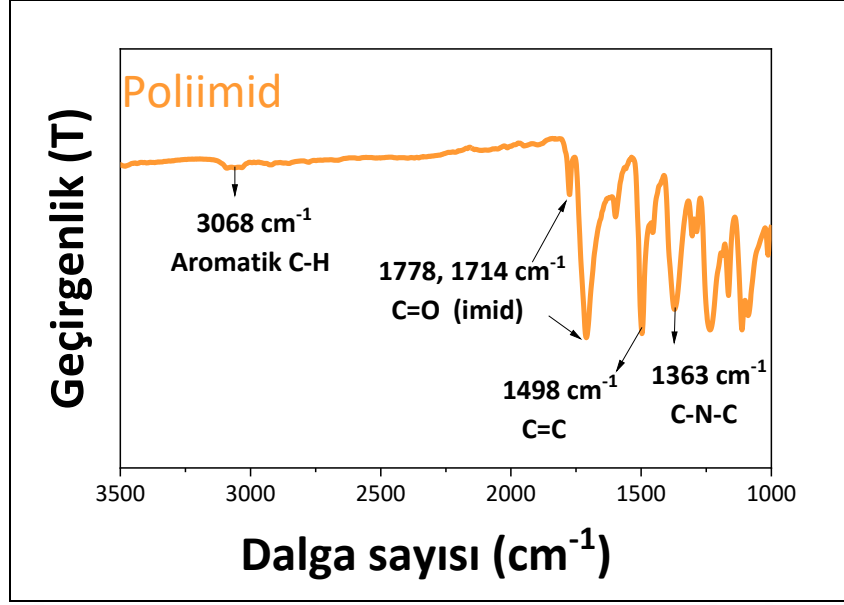
Şekil 5.8 Devam : a) LIG, b) EDC+NHS, c) DNT-bp ve d) TNT-bp immobilize edilmiş filmlerin yüksek çözünürlüklü C1s, O1s ve N1s XPS spektrumları

**Tablo 5.3.** LIG, EDC+NHS ile fonksiyonelleştirilmiş, DNT-bp ve TNT-bp ile immobilize edilmiş filmlerin C, N ve O türlerinin atomik yüzdesini gösteren XPS analizi yüzey bileşimi tablosu.

Bileşim	Bağ türü	Bağlanma Enerjisi (eV)	At. %			
			LIG	EDC+NHS	DNT-bp	TNT-bp
C1s	C=C/C-C	284.8	39.59	38.49	32.35	33.70
	C-N/C=N/C-O	285.6	27.42	34.49	35.47	34.34
	C=O/N-C=O	287.8	7.54	8.74	10.76	11.11
	COOH	289.5	11.04	4.30	7.03	6.19
	$\pi$ - $\pi^*$	290.9	2.72	3.69	-	-
<b>Toplam C%</b>			<b>88.31</b>	<b>89.71</b>	<b>85.61</b>	<b>85.34</b>
N1s	C-N/C=N	400	2.41	2.84	3.29	1.76
	N-(C=O)-	400.2	0.14	0.88	1.82	4.41
	<sup>+</sup> -NH <sub>3</sub>	402.4	0.14	0.58	0.50	0.27
<b>Toplam N%</b>			<b>2.69</b>	<b>4.30</b>	<b>5.61</b>	<b>6.44</b>
O1s	O-C=O	531	-	2.45	3.13	3.40
	C=O/C-O	532	7.46	3.54	5.65	4.82
	C-OH	533	1.54	-	-	-
<b>Toplam O%</b>			<b>9</b>	<b>5.99</b>	<b>8.78</b>	<b>8.22</b>
<b>Toplam Kompozisyon</b>			<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

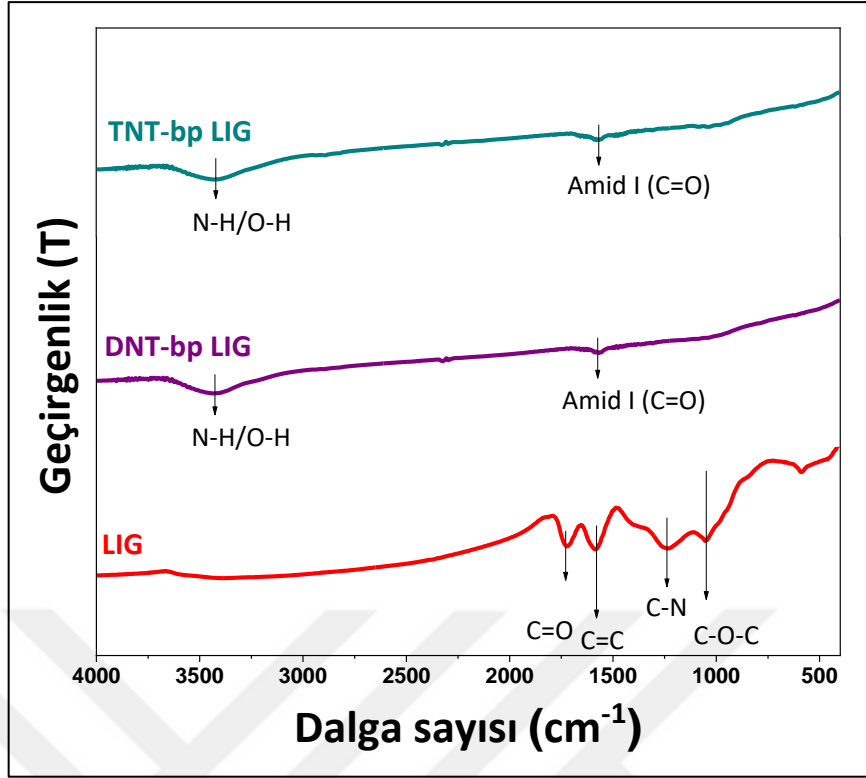
Şekil 5.9'da poliimid (PI) filminin FTIR spektrumu sunulmaktadır. Spektrumda, 3068 cm<sup>-1</sup> civarında gözlemlenen pik, aromatik halkalara ait C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1778 cm<sup>-1</sup> ve 1714 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında görülen belirgin pikler, poliimid zincirindeki karakteristik imid karbonil (C=O) gruplarına işaret etmektedir. Ayrıca, 1363 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen pik, imid halkasındaki C-N-C gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Bu pikler, poliimidin kimyasal yapısına özgü olup, filmin başarılı şekilde oluştuğunu ve FTIR ile tanımlanabildiğini göstermektedir [162].



Şekil 5.9: Poliimid (PI) filminin FTIR spektrumu

Şekil 5.10'da, LIG, DNT'ye özgü peptit ile modifiye edilmiş DNT-bp LIG ve TNT'ye özgü peptit ile modifiye edilmiş TNT-bp LIG örneklerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. LIG spektrumunda 1726 cm<sup>-1</sup>'deki keskin pik, karbonil (C=O) gruplarına, 1583 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise aromatik C=C bağlarına karşılık gelmektedir. 1244 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik, C-N ve/veya C-O gerilmelerine, 1049 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise epoksi (C-O-C) veya hidroksil (C-OH) gruplarına işaret etmektedir [163].

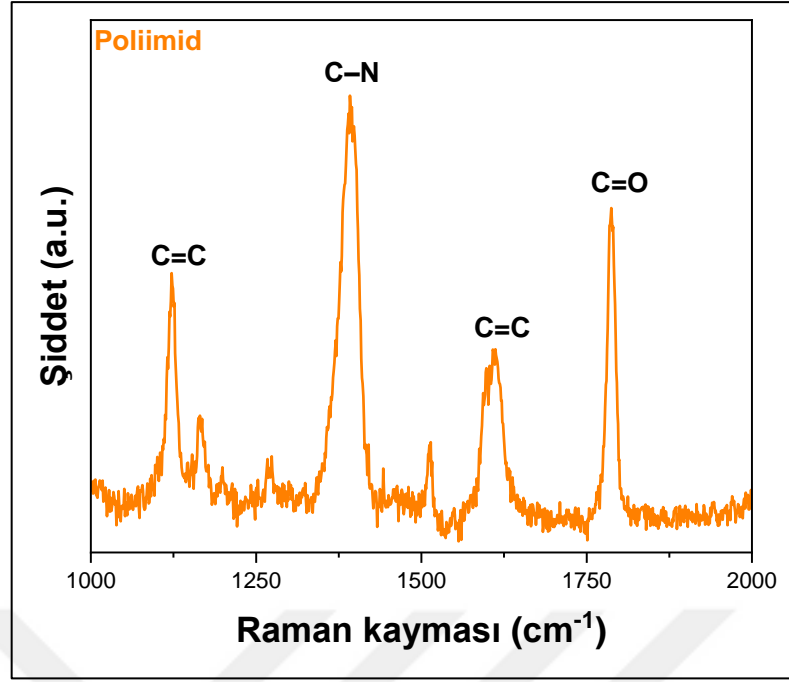
DNT-bp LIG ve TNT-bp LIG örneklerinde, LIG'e özgü bu karakteristik piklerin belirginliğini kaybettiği gözlemlenmiştir. Bu durum, peptit tabakasının LIG yüzeyini kaplayarak fonksiyonel grupların IR sinyallerini maskeleyerek açıklanabilir. Her iki peptit-modifiye örnekte de 3448 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen geniş ve şiddetli pik, serbest N-H/OH (trans) gerilme titreşimlerine işaret etmekte olup, tipik olarak 3460–3400 cm<sup>-1</sup> aralığında görülmektedir. Ayrıca 1640 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen zayıf pik, peptit yapısına özgü olan Amide I (N-C=O) bant bölgesine (~1650 cm<sup>-1</sup>) karşılık gelmekte olup, bu bant C=O gerilmesiyle ilişkilidir [164]. Bu pikler, peptit yapılarının LIG yüzeyine başarıyla immobilize edildiğini ve FTIR analiziyle doğrulanabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.10: LIG, DNT'ye özgü peptit ile modifiye edilmiş DNT-bp LIG ve TNT'ye özgü peptit ile modifiye edilmiş TNT-bp LIG örneklerine ait FTIR spektrumları.

- *Raman Spektroskopisi Sonuçları*

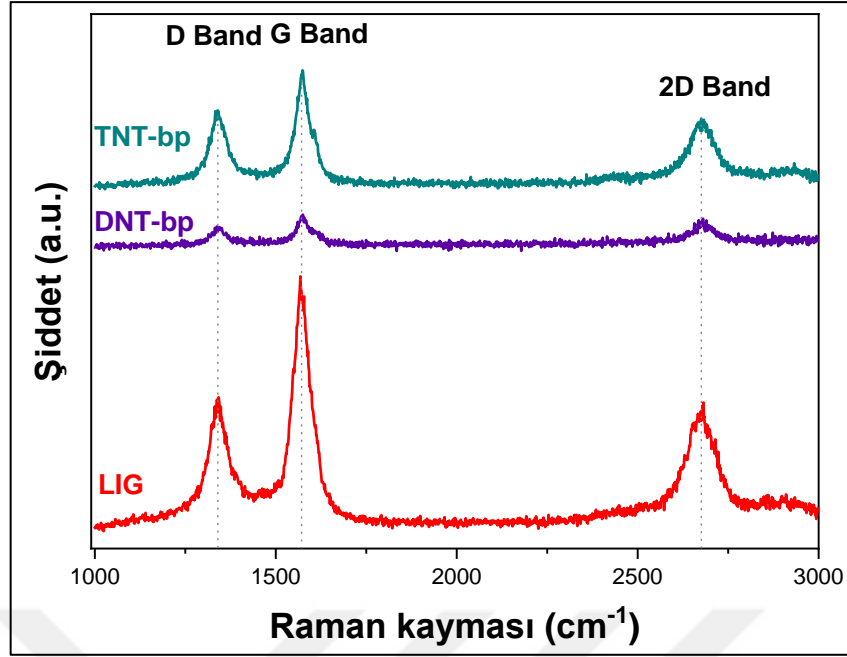
Şekil 5.11'de poliimide ait Raman spektrumu verilmiştir. Lazer ışınına maruz bırakılmamış PI filmine ait Raman spektrumunda, 1122 cm<sup>-1</sup>'de aromatik halkaların eş zamanlı olarak genişleyip daralmasını ifade eden nefes alma (breathing) modu, 1390 cm<sup>-1</sup>'de C-N bağlarının gerilme titreşimleri, yaklaşık 1600 cm<sup>-1</sup> civarında aromatik C=C bağlarına ait titreşimler ve 1789 cm<sup>-1</sup>'de karbonil (C=O) grubuna ait titreşim bandı gözlenmiştir. Bu pikler, poliimid yapısına özgü karakteristik kimyasal bağları yansıtmaktadır [165].



Şekil 5.11: Poliimide ait Raman spektrumu.

Şekil 5.12’de LIG ve peptit ile inkübe edilmiş numunelerin (DNT-bp ve TNT-bp) Raman spektrumları karşılaştırılmıştır. LIG Raman spektrumunda yaklaşık 1350 cm<sup>-1</sup>’de D bandı ve 1580 cm<sup>-1</sup>’de G bandı belirgin şekilde gözlemlenmiştir. LIG için hesaplanan I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı 0.55 olup, bu değer grafenin nispeten düşük kusur yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, lazer işlemiyle poliimid yapısının başarılı bir şekilde grafene dönüştürüldüğünü ve sp<sup>2</sup> hibritleşmiş karbon yapısının korunduğunu ortaya koymaktadır [166].

Grafenin tek tabakalı veya çok tabakalı yapıda olup olmadığının belirlenmesinde kritik bir rol oynayan 2D bandı, yaklaşık 2700 cm<sup>-1</sup> civarında geniş ve düşük yoğunluklu olarak gözlemlenmiştir. Bu bantlara karşılık gelen tepe şiddetleri kullanılarak hesaplanan I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> oranı yaklaşık olarak 0.51 bulunmuştur. Literatürde, I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> oranı 0.3–0.7 aralığında olan grafenlerin, genellikle 5 -7 katman arasında değişen kalınlıklara sahip çok katmanlı (multilayer) grafen yapılar olarak sınıflandırıldığı belirtilmektedir [167].



**Şekil 5.12:** Yalın LIG ile DNT ve TNT'ye özgü peptitlerle işlevselleştirilmiş LIG filmlerinin Raman spektrumları

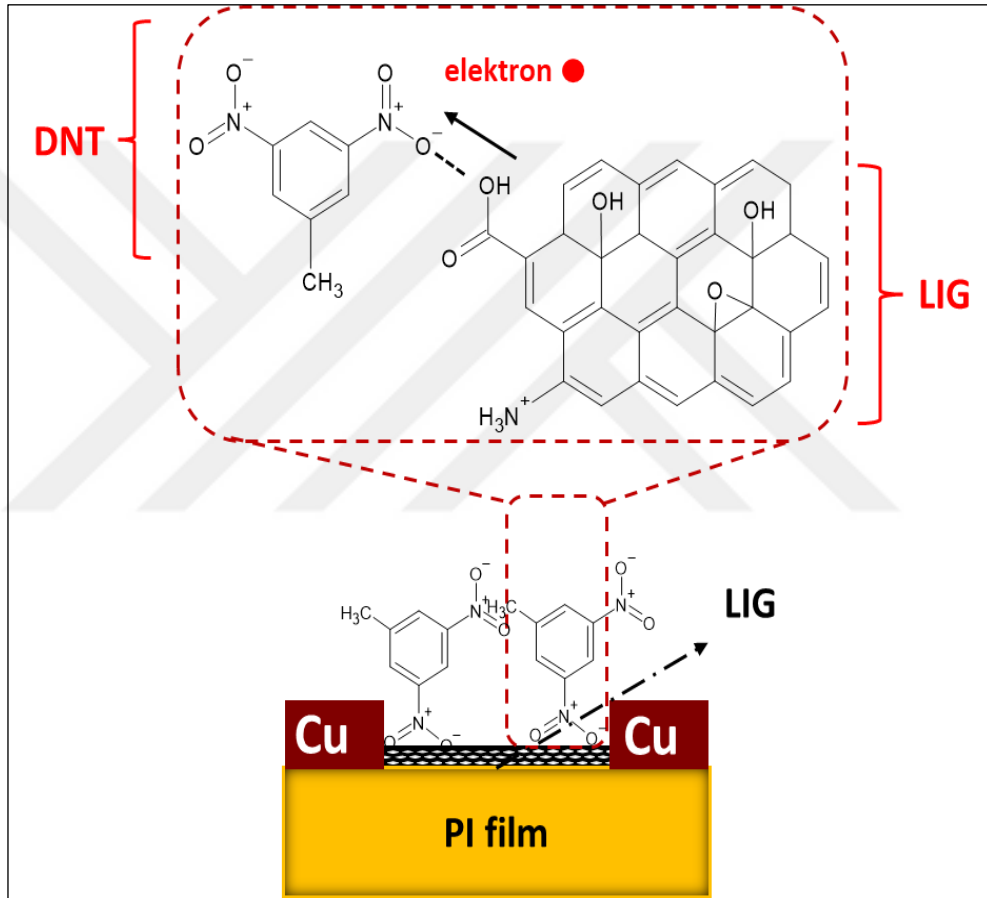
DNT-bp ve TNT-bp ile LIG yüzeyinin immobilizasyonu sonrasında spektrumlarda belirgin değişimler gözlemlenmiştir. DNT-bp ve TNT-bp örneklerine ait Raman spektrumlarında,  $1650\text{ cm}^{-1}$  civarındaki bölgede iki ayrı pik gözlemlenmiştir. DNT-bp örneğinde bu pikler yaklaşık olarak  $1634\text{ cm}^{-1}$  ve  $1663\text{ cm}^{-1}$ , TNT-bp örneğinde ise  $1632\text{ cm}^{-1}$  ve  $1661\text{ cm}^{-1}$  konumlarında belirginleşmiştir. Bu ayrışma, Amide I bölgesine karşılık gelen C=O gerilme titreşimlerinin, bağlanma konformasyonundaki değişiklikler ya da peptit-DNT/TNT etkileşimleri nedeniyle çiftlenmiş olabileceğini göstermektedir [168].

### 5.2.3. Sensör Performansının Değerlendirilmesi

Bu bölümde, LIG yüzeylerinin direnç değişim özellikleri incelenmiştir. Ölçümler, Gamry Reference 3000 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazda, daha doğru sonuçlar elde edebilmek amacıyla, her temas noktasına iki kablonun bağlandığı ve temas direncinin etkisini en aza indiren Kelvin bağlantısı (pseudo-four-point) kullanılmıştır. Ölçümler, hem yüzeyi temizlenmiş (yalın) LIG filmler hem de DNT'ye özgü seçici peptitlerle işlevselleştirilmiş LIG filmler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Güvenlik ve yasal düzenlemeler gereği, TNT (trinitrotoluen) yasaklı bir madde olduğundan bu çalışma kapsamında sensör analizlerinde analit olarak

kullanılmamıştır. Bu nedenle, tüm deneysel ölçümler ve değerlendirmeler yalnızca DNT (dinitrotoluen) çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir.

DNT'nin NO<sub>2</sub> grubu, potent elektron çekici gruplar arasında yer alır. Potent elektron çekici gruplar" terimi, bir molekül içinde yer alan ve elektronegatif özellikleri yüksek olan, bu nedenle elektronları çekme eğiliminde olan grupları tanımlar. Bu gruplar, bağlı oldukları atomlardan elektron çekerek, onların elektron yoğunluğunu azaltabilir ve böylece molekülün özelliklerini değiştirebilir [169] (Şekil 5.13).

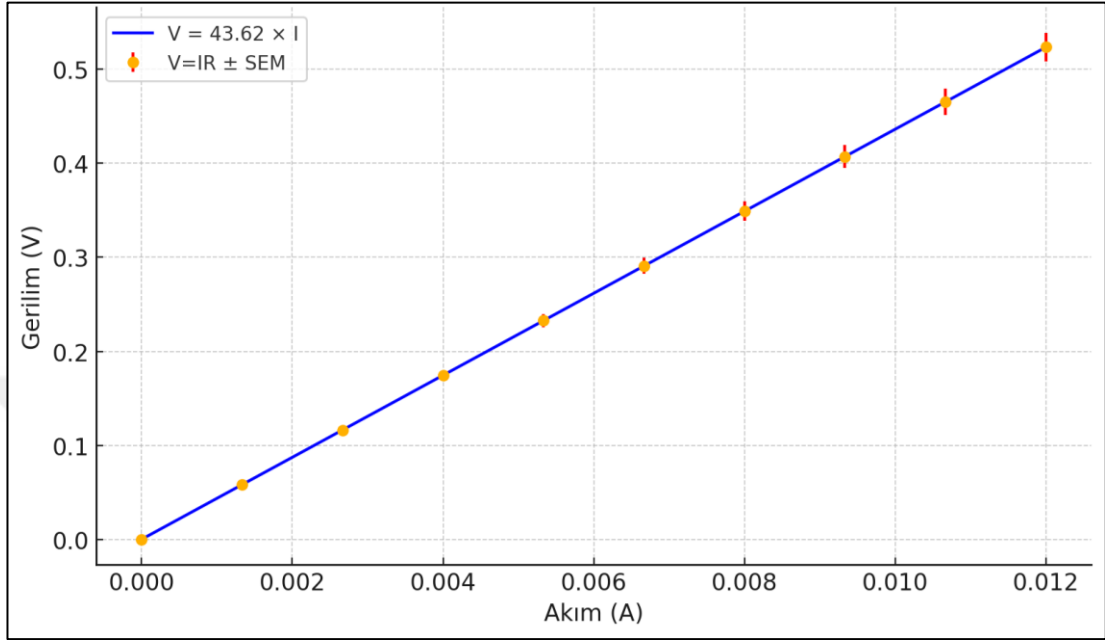


Şekil 5.13: DNT ve peptit grupları arasındaki bağlanma mekanizması.

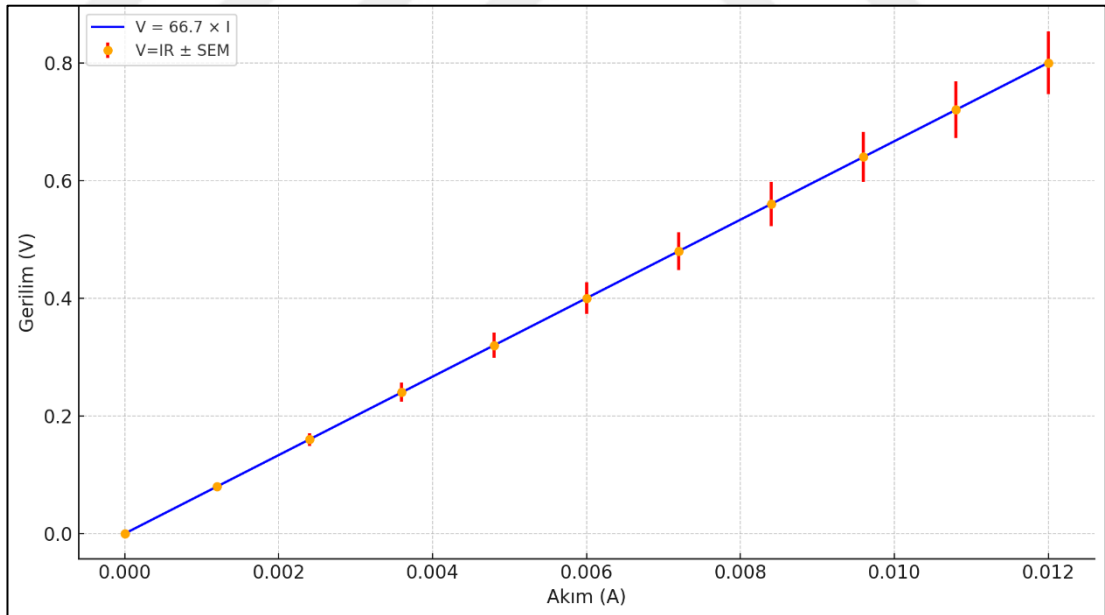
Yüze analit uygulamadan önce, hem yüzeyi temizlenmiş (yalın) LIG filmler hem de DNT'ye özgü seçici peptitlerle işlevselleştirilmiş LIG filmlerinin direnç değişimleri, Ohm Kanunu ( $V=IR$ ) kullanılarak, direnç değerleri grafiğin eğiminden hesaplanmıştır.

Yüzeyi temizlenmiş LIG'nin ortalama direnç değeri  $43.62 \Omega$  ve standart hata (SEM)  $\pm 1.29 \Omega$  iken (Şekil 5.14 a)), DNT'ye özgü peptit ile immobilize edilmiş LIG'nin ortalama direnç değeri  $66.70 \Omega$  ve standart hata (SEM)  $\pm 4.45 \Omega$  (Şekil 5.14 b)) olarak

bulunmuştur. Bu sonuçlar, peptitlerin yüzeye immobilize edildiğini ve bu immobilizasyonun, LIG yüzeyinin elektriksel özelliklerini değiştirdiğini göstermektedir.



a)



b)

**Şekil 5.14:** a) Yüzeyi temizlenmiş LIG yüzeyinin ve b) DNT'ye özgü peptit ile immobilize edilmiş LIG yüzeyinin EIS Kelvin bağlantısı (pseudo-four-point) yöntemiyle ölçülen ortalama direnç değerleri.

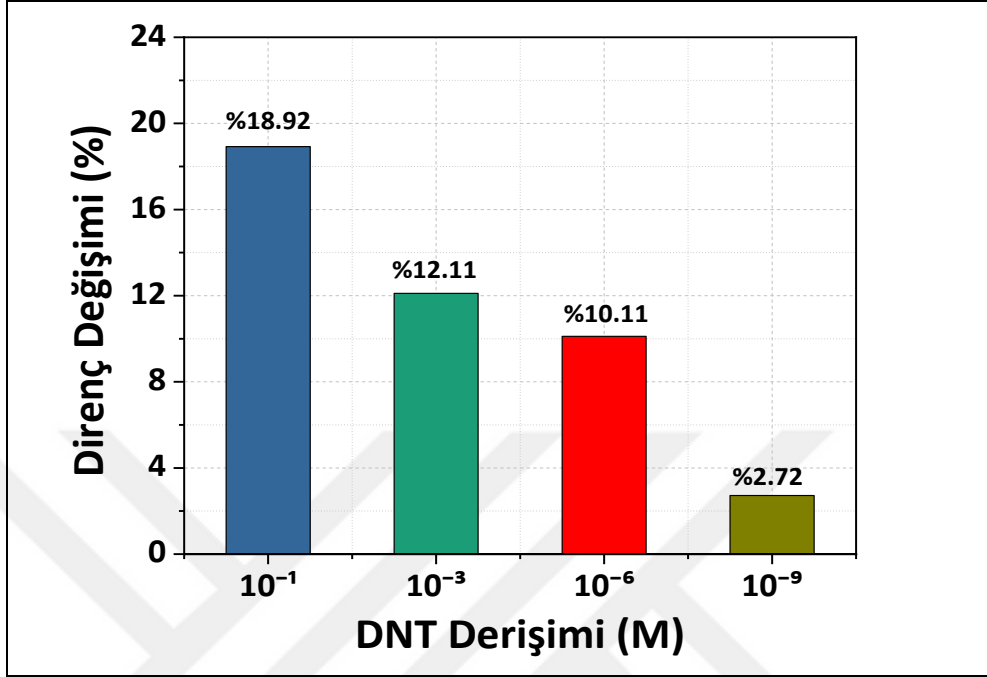
DNT gibi nitroaromatik bileşikler, yapılarında bulunan nitro gruplarının güçlü elektron çekici özellikleri sayesinde elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Bu bileşiklerdeki nitro grubu ( $-\text{NO}_2$ ), redoks özellik göstererek elektron transferine neden olur ve bu durum sensör yüzeyinde ölçülebilir bir elektrokimyasal yanıt oluşturur. İndirgenme süreci, nitro grubunun kademeli olarak amin grubuna ( $-\text{NH}_2$ ) dönüşmesiyle gerçekleşir. Bu dönüşümün verimliliği ve hızı, kullanılan sensör malzemesinin elektriksel iletkenliği, yüzey morfolojisi ve elektrokatalitik özellikleri gibi faktörlere bağlıdır. Nitroaromatik bileşiklerin tespitine yönelik elektrokimyasal sensörlerin temel çalışma prensibi, bu elektronca fakir nitro gruplarının indirgenmeye yatkın yapısından kaynaklanmaktadır [170, 171] (Şekil 5.13)

Şekil 5.15.(a- b)'de, sırasıyla yalın LIG ve DNT'ye özgü peptit ile işlevselleştirilmiş LIG yüzeylerine uygulanan farklı DNT konsantrasyonları ( $0.1 \text{ M}$ ,  $10^{-3} \text{ M}$ ,  $10^{-6} \text{ M}$  ve  $10^{-9} \text{ M}$ ) karşısında gözlemlenen direnç değişimleri verilmektedir. Hem yalın LIG yüzeyleri hem de DNT'ye özgü peptit ile fonksiyonelleştirilmiş LIG yüzeyleri, uygulanan DNT konsantrasyonlarına doğru orantılı olarak elektriksel dirençlerinde belirgin değişiklikler göstermiştir. Peptit ile işlevselleştirilmiş LIG yüzeylerinde, DNT konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak yalın yüzeylere kıyasla çok daha yüksek elektriksel yanıt gözlemlenmiştir.

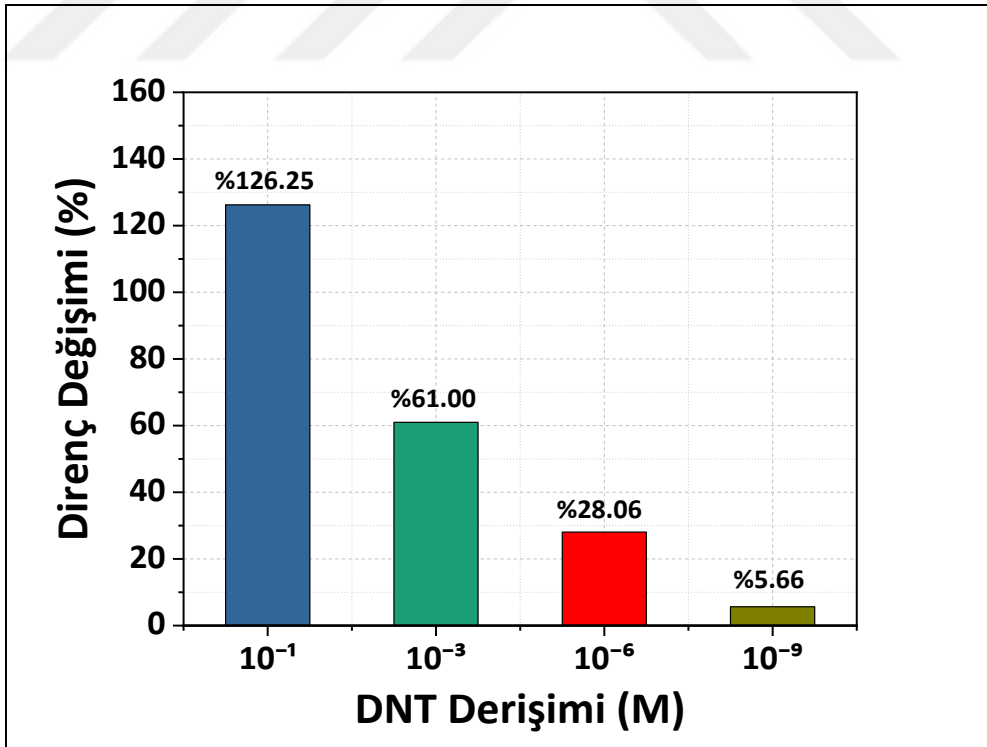
Denklem 5.6'ya göre yalın LIG filmlerin etanol analiti için limit of detection (LOD) değeri hesaplanmıştır. Bu hesaplamada standart sapma (SD) değeri yaklaşık  $0.786 \Omega$  olarak bulunmuştur. İlgili denklem kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda LOD değeri  $4.128$  olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, peptit ile immobilize edilmiş LIG filmlerin etanol analiti için de LOD değeri hesaplanmış, bu durumda, standart sapma yaklaşık  $1.314 \Omega$  olarak tespit edilmiş ve LOD değeri  $9.532$  olarak bulunmuştur. Peptit bağlanması, elektriksel iletkenliği düşük organik bir katman oluşturarak LIG yüzeyinin toplam iletkenliğini azaltabilir, bu durum, özellikle düşük konsantrasyonlardaki analitlerde sinyal değişimini sınırlandırarak sinyalin arka plan gürültüsünden ayırt edilememesine ve dolayısıyla LOD değerinin yükselmesine neden olabilir.

Peptit ile modifiye edilmiş yüzeylerde sinyal yanıtı daha yüksek olmasına rağmen, bu sinyale eşlik eden artmış ölçüm varyasyonu (standart sapma) nedeniyle LOD değeri  $9.532$  olarak hesaplanmıştır. Öte yandan, yalın LIG yüzeylerde sinyal seviyesi daha düşük olsa da, daha kararlı bir yanıt sağlandığı için LOD değeri  $4.128$  olarak

belirlenmiştir. Bu nedenle, her iki yüzeyin de etanol analiti için yaklaşık  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  M aralığında benzer bir hassasiyetle çalıştığı sonucuna varılmıştır.



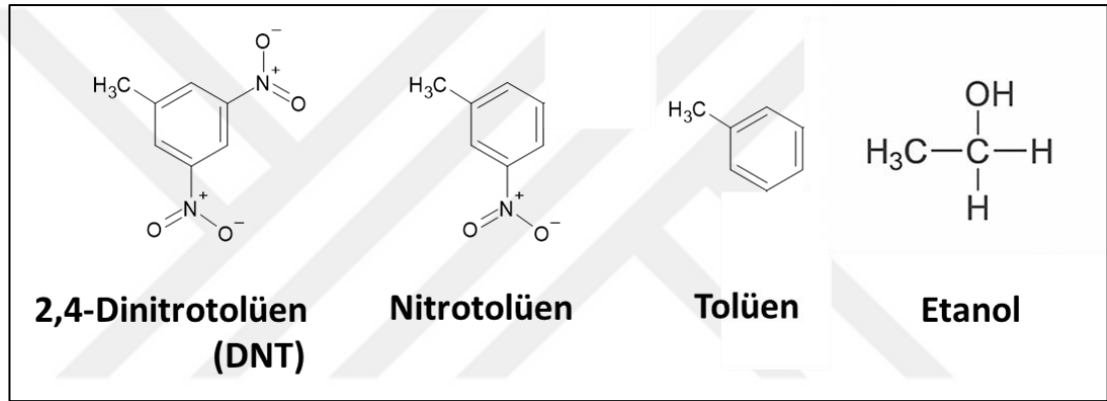
a)



b)

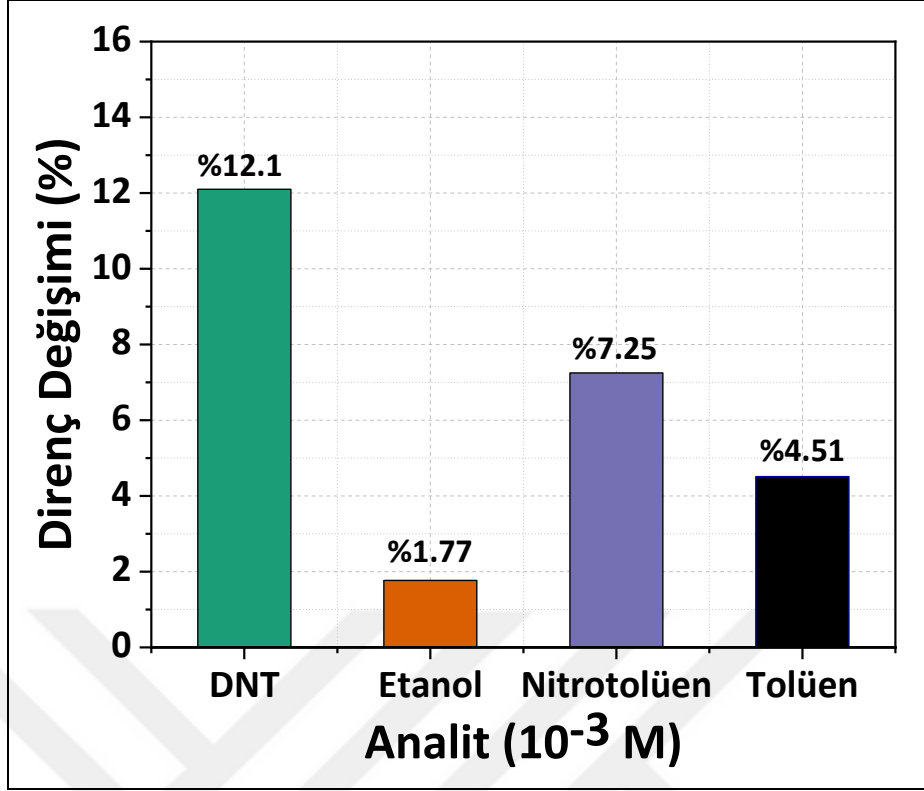
Şekil 5.15: a) Yalın LIG ve b) DNT'ye özgü peptit ile işlevselleştirilmiş LIG yüzeylerinin farklı DNT konsantrasyonlarına karşı gözlemlenen direnc değişimleri.

**Şekil 5.16**, tolüen, nitrotolüen, DNT (2,4-Dinitrotoluene) ve etanol bileşiklerinin kimyasal yapıları gösterilmektedir. Tolüen, bir metil grubunun (CH<sub>3</sub>) benzen halkasına bağlandığı basit bir yapıya sahiptir. Nitrotoluen, benzen halkasında bir nitro grubunun (NO<sub>2</sub>) bağlandığı bir yapıyı gösterirken, DNT, benzen halkasına iki nitro grubunun (NO<sub>2</sub>) 2. ve 4. pozisyonlarda bağlandığı bir bileşiktir. Etanol ise, bir hidroksil grubunun (OH) bir etil grubuna (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) bağlandığı yapıyla alkol sınıfına ait bir bileşiktir. Bu bileşiklerin her biri, kimyasal yapı ve işlevsel gruplar açısından birbirinden farklıdır [172]. Seçicilik testlerinde, kullanılan çözücünün sensör sinyali üzerindeki potansiyel etkisini kontrol etmek amacıyla, etanol analitlerden biri olarak değerlendirilmiştir.

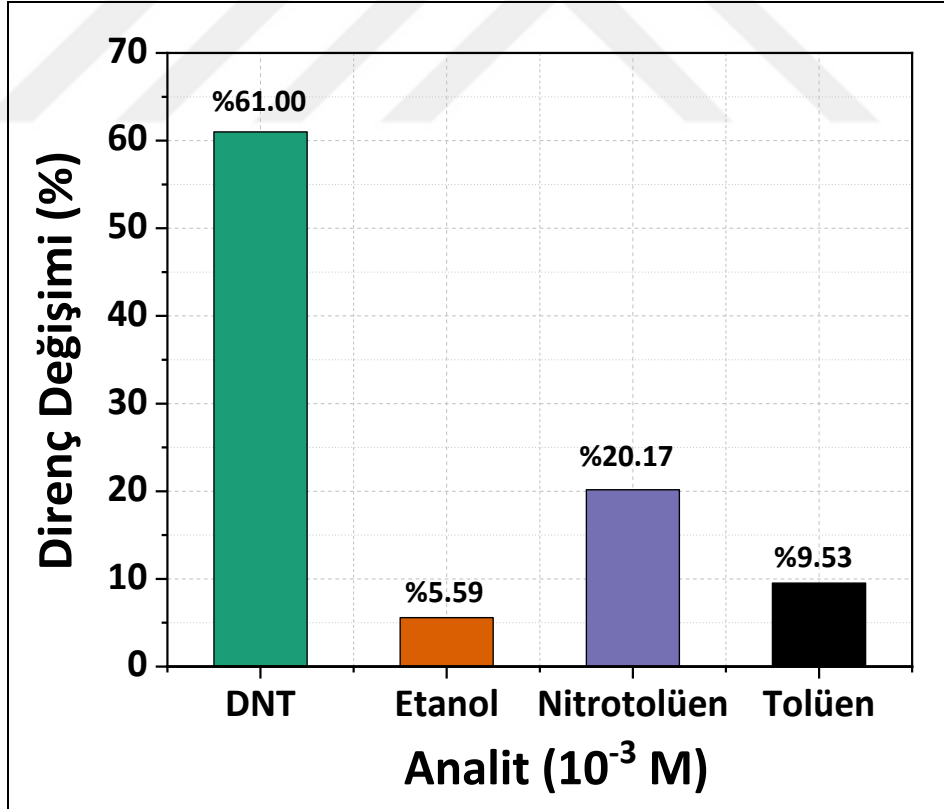


**Şekil 5.16:** DNT (2,4-Dinitrotoluene), nitrotolüen, tolüen ve etanol bileşiklerinin kimyasal yapıları.

**Şekil 5.17.(a-b)**'de, sırasıyla yalın LIG yüzeyi ve DNT'ye özgü peptit ile işlevselleştirilmiş LIG yüzeylerinin farklı analitlere (DNT, nitrotolüen, tolüen ve etanol) maruz bırakılması sonucu gözlemlenen direnç değişimleri verilmektedir. Verilen değerlere göre, sensörün DNT'ye olan seçiciliği, farklı analitlerle karşılaştırılarak Denklem 5.7'ye göre hesaplanmıştır. **Tablo 5.4**'te bu değerler verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, peptit ile immobilize edilmiş LIG yüzeylerin yalnızca daha yüksek sinyal üretmekle kalmayıp, aynı zamanda diğer analitlere kıyasla DNT'ye karşı belirgin biçimde daha seçici davrandığını göstermektedir. Bu bağlamda, sensörün hedef analite özgüllüğünü artırmak amacıyla peptit modifikasyonunun etkili bir yüzey fonksiyonelleştirme stratejisi olduğu sonucuna varılmıştır.



a)



b)

Şekil 5.17: a) Yalın LIG yüzeyinde ve b) DNT'ye özgü peptit ile işlevselleştirilmiş LIG yüzeyinde, farklı analitlere karşı gözlemlenen direnç değişimleri.

**Tablo 5.4:** Yalın LIG filmler ve DNT'ye özgü peptit ile immobilize edilmiş LIG filmlerin seçicilik tablosu

	<b>Yalın LIG</b>	<b>DNT-bp LIG</b>
<b>Analit</b>	<b>Seçicilik (S)</b>	<b>Seçicilik (S)</b>
DNT	1.00	1.00
Etanol	6.85	10.87
Nitrotolüen	1.67	3.02
Tolüen	2.68	6.41

### 5.3. Sonuçlar

Bu çalışmada, lazerle indüklenmiş grafen (LIG) filmleri hem yalın hem de DNT'ye özgü seçici peptitlerle modifiye edilmiş olarak hazırlanmış ve çok yönlü karakterizasyon teknikleriyle incelenmiştir. Elde edilen başlıca bulgular aşağıda özetlenmiştir:

- ✓ XRD analizi, grafen benzeri kristal yapının varlığını doğrulamış, (002) düzlemine karşılık gelen  $2\theta = 26.1^\circ$  piki ile grafen katman sayısının Scherrer denklemiyle yaklaşık 5.3 olduğu hesaplanmıştır.
- ✓ SEM görüntüleri, LIG yüzeyinin gözenekli, köpüksü bir yapı sergilediğini göstermiştir. Peptit immobilizasyonu sonrasında yüzey morfolojisinde gözle görülür bir değişiklik olmamıştır.
- ✓ EDS analizleri, EDC+NHS ve peptit modifikasyonları sonrası yüzeydeki azot oranının arttığını göstermiştir. Bu artış, fonksiyonel grupların ve peptit yapılarının yüzeye başarıyla bağlandığını göstermektedir.
- ✓ XPS spektrumları, modifiye yüzeylerde amid gruplarına ve NHS esterlerine ait bağlanma enerjilerini ortaya koymuş, özellikle peptit modifikasyonu sonrası  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin kaybolması, yüzeyin peptit tabakasıyla kaplandığını doğrulamıştır.
- ✓ FTIR analizi, modifiye yüzeylerde peptitlere özgü N-H/OH ve Amide I bantlarını göstermiştir. LIG'in karakteristik piklerinin maskeleymesi, peptit kaplamanın etkinliğini desteklemiştir.
- ✓ Raman spektrumları, LIG'in düşük kusurlu ve çok katmanlı bir grafen yapısına sahip olduğunu ortaya koymuştur. Peptit modifikasyonu sonrası spektrumda Amide I bölgelerinde belirgin ayrışma gözlemlenmiştir.

- ✓ Direnç ölçümleri, peptit modifikasyonu sonrası LIG yüzeyinin ortalama elektriksel direncinin arttığını ve yüzeyin elektriksel yapısının değiştiğini göstermiştir.
- ✓ LOD hesaplamaları, peptit modifikasyonu sonrası sinyalin artmasına rağmen varyasyonun da yükselmesiyle LOD değerinin 9.532'ye çıktığını, yalın yüzeyde ise daha düşük varyasyonla LOD'nin 4.128 olduğunu göstermiştir. Her iki yapı da  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  M aralığında benzer hassasiyetle çalışmıştır.
- ✓ Seçicilik testleri, farklı analitlerle yapılan karşılaştırmalarda peptit ile modifiye edilmiş yüzeylerin DNT'ye karşı çok daha seçici davrandığını göstermiştir. Denklem 5.7 uyarınca hesaplanan ve **Tablo 5.4–5.5**'te sunulan seçicilik katsayıları, peptit modifikasyonunun sensör özgülüğünü belirgin biçimde artırdığını ortaya koymuştur.

## 6. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, grafen türevli yapılar kullanılarak DNT tespitine yönelik esnek sensör platformlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. İlk aşamada, Hummers yöntemiyle sentezlenen grafen oksit (GO) yapıları, yüksek zeta potansiyel değerleri sayesinde koloidal düzeyde kararlı dispersiyonlar oluşturmuştur. HCl ilavesiyle ortamın iyonik gücünde bir azalma meydana gelmiş olsa da, zeta potansiyelindeki sınırlı değişim, GO yüzeyindeki oksijenli grupların çözünmeden korunduğunu ve yapının kimyasal stabilitesinin sürdüğünü göstermektedir. XPS analizleri, karboksil ( $-COOH$ ) gruplarının azaldığını, buna karşılık karbonil ( $C=O$ ) ve alkoksi ( $C-O$ ) gruplarının arttığını ortaya koymuştur. Her ne kadar bu dönüşüm bazı fonksiyonel grupların azalmasına yol açsa da, GO yüzeyindeki  $-COOH$  grupları, hem hidrojen bağı donörü hem de elektrostatik etkileşim merkezi olarak işlev gördüklerinden,  $C=O$  gruplarına göre analitlerle daha güçlü ve seçici bağlanma kapasitesine sahiptir. Bu özellik, özellikle hedef moleküllerin yüzeye etkin biçimde immobilize edilmesinin kritik olduğu biyosensör uygulamaları için büyük önem taşımaktadır.

Alternatif bir platform olarak hazırlanan indirgenmiş GO (rGO) filmlerinde ise, damlatma yöntemi nedeniyle düzensiz yüzey morfolojileri, film kalınlığı kontrolsüzlüğü ve düşük ölçüm tekrarlanabilirliği gözlenmiştir. Bu nedenlerle, rGO temelli sistemlerle sensör geliştirme süreci sonlandırılmış, yüzey kalitesi, iletkenlik kararlılığı ve üretim tekrarlanabilirliği açısından daha uygun bir yapı sunan lazerle indüklenmiş grafen (LIG) tercih edilmiştir.

Bu doğrultuda, lazerle doğrudan elde edilen LIG yüzeylerine DNT ve TNT'ye özgü peptitler, kovalent ve kovalent olmayan etkileşimler aracılığıyla immobilize edilmiştir. Lazer işlemi sırasında yüzeye kazandırılan oksijenli fonksiyonel gruplar, kovalent bağlanma için gerekli kimyasal ortamı sağlamıştır. EDC/NHS aktivasyonu ile karboksilik asit grupları aktif esterlere dönüştürülmüş, ardından amin grubu içeren peptitlerin LIG yüzeyine bağlanması sağlanmıştır.

FTIR analizlerinde, LIG'e özgü karakteristik bantların peptit immobilizasyonu sonrasında belirginliğini kaybettiği görülmüştür. Bu durum, peptit tabakasının yüzeyi kaplayarak IR sinyallerini maskeleyişiyle açıklanabilir. Ayrıca, peptit-modifiye örneklerde geniş N-H/O-H gerilme titreşimleri ve Amide I bandının varlığı,

peptitlerin yüzeye başarıyla tutunduğunu göstermektedir. Raman spektrumlarında ise Amide I bölgesine karşılık gelen titreşimlerin çift tepe şeklinde gözlenmesi, peptit yapısında bağlanmaya bağlı konformasyonel değişikliklerin oluştuğunu düşündürmektedir. Bu değişiklikler, özellikle DNT-bp ile fonksiyonelleştirilen yüzeylerde daha belirgin olup, peptit-hedef molekül etkileşimine bağlı özgül bir bağlanma konformasyonuna işaret etmektedir.

İmmobilizasyon sonrası elde edilen yüksek çözünürlüklü N1s XPS spektrumları, her iki peptit için N-C=O fonksiyonel grubu ile protonlanmış azot sinyali arasında anlamlı farklılıklar ortaya koymuştur. DNT-bp'nin immobilizasyonu sonrasında, yüzeye daha fazla peptit bağlandığı ve dolayısıyla daha çok NHS esterinin reaksiyona girdiği anlaşılmaktadır. Bu durum, XPS verilerinde N-C=O oranının azalması, buna karşılık protonlanmış azot sinyalinin artmasıyla doğrulanmıştır. Protonlanmış azottaki bu artış, DNT-bp'nin TNT-bp'ye kıyasla LIG yüzeyine daha verimli şekilde bağlandığını göstermektedir.

Fonksiyonelleştirilen yüzeylerin sensör performanslarını değerlendirmek amacıyla, elektriksel direnç ölçümleri Gamry Reference 3000 cihazı ile ve Kelvin bağlantısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda, DNT çözeltisine maruz bırakılan yüzeylerde direnç değişimlerinin analit konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Peptit ile modifiye edilmiş yüzeyler, yalın LIG yüzeylerine kıyasla daha yüksek sinyal yanıtı üretmiştir. Bu durum, DNT ile yüzey arasında özgül etkileşimlerin başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Peptit ile modifiye edilmiş LIG yüzeylerinde elde edilen yüksek sinyal yanıtı, hedef analit ile özgül etkileşimin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Peptit ile fonksiyonelleştirilmiş yüzeyler yüksek sinyal şiddeti avantajı sunarken, yalın yüzeyler daha kararlı ölçüm performansı sayesinde daha düşük algılama sınırı sağlamıştır. Her iki yüzeyin de yaklaşık  $10^{-6}$ - $10^{-9}$  M konsantrasyon aralığında benzer düzeyde hassasiyetle çalışabildiği görülmüş, ancak uygulama türüne göre sinyal şiddeti ve ölçüm kararlılığı arasında bir tercih yapılması gerektiği ortaya konmuştur.

Çalışmada ayrıca sensörlerin seçicilik performansı da değerlendirilmiştir. DNT, nitrotoluen, tolüen ve etanol gibi analitler karşılaştırmalı olarak test edilmiştir. Elde edilen bulgular, peptit ile işlevselleştirilmiş LIG yüzeylerin yalnızca sinyal düzeyinde değil, aynı zamanda DNT'ye karşı seçicilik açısından da belirgin bir üstünlük

sağladığını göstermektedir. Seçicilik katsayıları, yalın yüzeylere göre DNT-bp ile modifiye edilmiş yüzeylerde anlamlı düzeyde artış göstermiştir.

Bu çalışma, özellikle DNT gibi tehlikeli maddelerin tespiti amacıyla biyosensör geliştirilmesine yönelik çok yönlü ve düşük maliyetli bir yaklaşımı temsil etmektedir. Geniş alanlara uygulanabilir ve fonksiyonel olarak uyarlanabilir LIG yüzeyleri, farklı biyomoleküllerin bağlanmasına olanak sağlayarak bu platformu çok işlevli bir sensör haline getirebilir. Elde edilen bulgular, LIG tabanlı sensörlerin yalnızca güvenlik uygulamaları için değil, aynı zamanda çevresel izleme ve sağlık tanı sistemleri gibi farklı alanlardaki ihtiyaçlara da yanıt verebilecek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Bu yönüyle çalışma, gelecekteki sensör teknolojilerine yönelik kapsamlı araştırmalar için sağlam bir zemin sunmaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] Herre, B., Samborska, V., Ritchie, H., Hasell, J., Roser, <https://ourworldindata.org/terrorism>. Erişim Tarihi:29.05.2025.
- [2] <https://aoav.org.uk/category/explosive-violence-research/turkey-explosive-weapons/>. Erişim Tarihi:29.05.2025.
- [3] Seker, O., Yılmaz, F., “The Impact of Terrorism on Turkish Financial Markets: The Sectoral Approach”, Pressacademia, 2022.
- [4] Kumar, S., “Terrorism and Its Impact on Developing Countries: Challenges, Perspectives, and Strategies for Sustainable Development”, Springer: Cham, 2024.
- [5] Meaney, M. S., McGuffin, V. L., “Luminescence-Based Methods for Sensing and Detection of Explosives”, Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2008, 2557–2576.
- [6] Yüksel, S. E., Küçük, S., Tekeli, V., Kılıç, B., Karakaya, R. H., Zeka, M. B., “El Yapımı Patlayıcıların ve Patlayıcı Maddelerin Tespitinde Kullanılan Spektroskopi Tabanlı Yöntemlerin Karşılaştırılmasına İlişkin Bir İnceleme”, Savunma Bilimleri Dergisi. 2021, 39, 29–65.
- [7] <https://aoav.org.uk/wp-content/uploads/2024/04/Explosive-Violence-Monitor-2023.pdf>. Erişim Tarihi:29.05.2025.
- [8] <https://www.businesswire.com/news/home/20170523006141/en/Global-Explosive-Detection-Equipment-Market---Global-Forecasts-by-Technavio>. Erişim Tarihi:29.05.2025.
- [9] <https://www.fortunebusinessinsights.com/explosive-trace-detection-market-104050>. Erişim Tarihi:29.05.2025.
- [10] <https://www.marketresearchfuture.com/reports/explosive-trace-detection-td-market-10704>. Erişim Tarihi:29.05.2025.
- [11] Jiménez, A. M., Navas, M. J., “Chemiluminescence Detection Systems for the Analysis of Explosives”, J Hazard Mater. 2004, 106 (1), 1–8.
- [12] Caygill, J. S., Davis, F., Higson, S. P. J., “Current Trends in Explosive Detection Techniques”, Talanta, Elsevier. 2012, 14–29.
- [13] Ge, Y., Wei, Z., Li, Y., Qu, J., Zu, B., Dou, X., “Highly Sensitive and Rapid Chemiresistive Sensor towards Trace Nitro-Explosive Vapors Based on Oxygen Vacancy-Rich and Defective Crystallized In-Doped ZnO”, Sens Actuators B Chem. 2017, 244, 983–991.
- [14] Puttasakul, T., Sukjee, W., Pintavirooj, C., Sangma, C., (2021), “IDE Gas Sensor Based Dengue Virus Co-Imprinting for Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene”,

In Proceeding of the 2021 9th International Electrical Engineering Congress, 555–558, Bangkok, Thailand, 3–5 March.

[15] Cho, I. H., Kim, D. H., Park, S., “Electrochemical Biosensors: Perspective on Functional Nanomaterials for on-Site Analysis”, *Biomaterials Research*. 2020, 24, 1–12.

[16] Adetayo, A., Runsewe, D., “Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review”, *Open Journal of Composite Materials*. 2019, 09 (02), 207–229.

[17] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., “Measurement of the Elastic and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”, *Science*. 2008, 321 (5887), 385–388.

[18] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., Geim, A. K., “Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene”. *Science*. 2008, 320 (5881), 1308.

[19] Giuliani, A., Mastropietro, V., Porta, M., “Universality of Conductivity in Interacting Graphene”, *Commun Math Phys*. 2012, 311 (2), 317–355.

[20] O’Mahony, A. M., Wang, J., “Nanomaterial-Based Electrochemical Detection of Explosives: A Review of Recent Developments”, *Analytical Methods*. 2013, 4296–4309.

[21] Tang, L., Feng, H., Cheng, J., Li, J., “Uniform and Rich-Wrinkled Electrophoretic Deposited Graphene Film: A Robust Electrochemical Platform for TNT Sensing”, *Chemical Communications*. 2010, 46 (32), 5882–5884.

[22] Chen, T. W., Sheng, Z. H., Wang, K., Wang, F. Bin, Xia, X. H., “Determination of Explosives Using Electrochemically Reduced Graphene”, *Chem Asian J*. 2011, 6 (5), 1210–1216.

[23] Ong, B. K., Poh, H. L., Chua, C. K., Pumera, M., “Graphenes Prepared by Hummers, Staudenmaier and Hofmann Methods for Analysis of TNT-Based Nitroaromatic Explosives in Seawater”, *Electroanalysis*. 2012, 24 (11), 2085–2093.

[24] Yew, Y. T., Ambrosi, A., Pumera, M., “Nitroaromatic Explosives Detection Using Electrochemically Exfoliated Graphene”, *Sci Rep*. 2016, 6.

[25] Cardoso, R. M., Castro, S. V. F., Silva, M. N. T., Lima, A. P., Santana, M. H. P., Nossol, E., Silva, R. A. B., Richter, E. M., Paixão, T. R. L. C., Muñoz, R. A. A., “3D-Printed Flexible Device Combining Sampling and Detection of Explosives”, *Sens Actuators B Chem*. 2019, 292, 308–313.

[26] Lee, K., Yoo, Y. K., Chae, M. S., Hwang, K. S., Lee, J., Kim, H., Hur, D, Lee, J. H., “Highly Selective Reduced Graphene Oxide (RGO) Sensor Based on a Peptide Aptamer Receptor for Detecting Explosives”, *Sci Rep*. 2019, 9 (1).

- [27] Green, S., Song, S., Kim, B., “Fabrication of Channel Circuit Electrodes and Flexible Graphene Resistive Sensors for Detecting Dinitrotoluene 2,4 (DNT)”, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2020, 21 (10), 1943–1953.
- [28] Kumar, V., Kumar, A., Nath, P., Satapathi, S., “Fabrication of Cysteamine Capped-CdSe QDs Anchored Graphene Xerogel Nanosensor for Facile Onsite Visual Detection of TNT”, *Nano-Structures and Nano-Objects*, 2021, 25.
- [29] Zheng, C., Ling, Y., Chen, J., Yuan, X., Li, S., Zhang, Z., “Design of a Versatile and Selective Electrochemical Sensor Based on Dummy Molecularly Imprinted PEDOT/Laser-Induced Graphene for Nitroaromatic Explosives Detection”, *Environ Res*, 2023, 236.
- [30] Hazen, R. M., Downs, R. T., Jones, A. P., Kah, L., “Carbon Mineralogy and Crystal Chemistry”, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2013, 7–46.
- [31] Katsnelson, M. I., (2007), “Graphene: Carbon in Two Dimensions – A Two-Dimensional Form of Carbon”, Cambridge University Press.
- [32] Cheng, K., Wallaert, S., Ardebili, H., Karim, A., “Advanced Triboelectric Nanogenerators Based on Low-Dimension Carbon Materials: A Review”, *Carbon*. 2022, 81–103.
- [33] Tamashevich, Y., Ornigotti, M., (2024), “Structured Light-Matter Interaction: Twisted Photons in Graphene”, Springer.
- [34] Anneeya, K. S., Ratha, S., Raj, S., “Functionalized Graphene Nanocomposites in Air Filtration Applications”, In *Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives*. 2019, 65–89.
- [35] Yang, G., Li, L., Lee, W. B., Ng, M. C., “Structure of Graphene and Its Disorders: A Review”, *Science and Technology of Advanced Materials*. 2018, 613–648.
- [36] Gaur, M., Misra, C., Yadav, A. B., Swaroop, S., Maolmhuaidh, F., Bechelany, M., Barhoum, A., “Biomedical Applications of Carbon Nanomaterials: Fullerenes, Quantum Dots, Nanotubes, Nanofibers, and Graphene”, *Materials*. 2021, 14, 5974.
- [37] Qamar, S., Ramzan, N., Aleem, W., “Graphene Dispersion, Functionalization Techniques and Applications: A Review”, *Synthetic Metals*. 2024, 301, 117388.
- [38] Urade, A. R., Lahiri, I., Suresh, K. S., “Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review”, *JOM*. 2023, 614–630.
- [39] Berger, M., (2024), “Graphene Explained: A Beginner’s Guide to Its Properties, Uses, and Potential”, 2nd Edition, Graphene Publishing.
- [40] Craciun, M. F., Russo, S., Yamamoto, M., Tarucha, S., “Tuneable Electronic Properties in Graphene”, *Nano Today*. 2011, 42–60.

- [41] Zhan, D., Yan, J., Lai, L., Ni, Z., Liu, L., Shen, Z., “Engineering the Electronic Structure of Graphene”, *Advanced Materials*. 2012, 24 (30), 4055–4069.
- [42] Ando, T., “The Electronic Properties of Graphene and Carbon Nanotubes”, *NPG ASIA MATERIALS | NPG Asia Mater*, 2009, 1 (1), 17–21.
- [43] Mayorov, A. S., Gorbachev, R. V., Morozov, S. V., Britnell, L., Jalil, R., Ponomarenko, L. A., Blake, P., Novoselov, K. S., Watanabe, K., Taniguchi, T., “Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature”, *Nano Lett.* 2011, 11 (6), 2396–2399.
- [44] Iqbal, A. A., Sakib, N., Iqbal, A. K. M. P., Nuruzzaman, D. M., “Graphene-Based Nanocomposites and Their Fabrication, Mechanical Properties and Applications”, *Materialia (Oxf)*. 2020, 12.
- [45] Khan, Z. H., Kermany, A. R., Öchsner, A., Iacopi, F., “Mechanical and Electromechanical Properties of Graphene and Their Potential Application in MEMS”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017, 50, 053003.
- [46] Lee, J. U., Yoon, D., Cheong, H., “Estimation of Young’s Modulus of Graphene by Raman Spectroscopy”, *Nano Lett.* 2012, 12 (9), 4444–4448.
- [47] Osman, A., Elhakeem, A., Kaytbay, S., Ahmed, A. A., “Comprehensive Review on the Thermal, Electrical, and Mechanical Properties of Graphene-Based Multi-Functional Epoxy Composites”, *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2022, 547–605.
- [48] Renteria, J. D., Nika, D. L., Balandin, A. A., “Graphene Thermal Properties: Applications in Thermal Management and Energy Storage”, *Applied Sciences*. 2014, 525–547.
- [49] Shahil, K. M. F., Balandin, A. A., “Thermal Properties of Graphene and Multilayer Graphene: Applications in Thermal Interface Materials”, *Solid State Commun.* 2012, 152 (15), 1331–1340.
- [50] Chang, H., Wu, H., “Graphene-Based Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Optical and Optoelectronic Applications”, *Adv Funct Mater.* 2013, 23 (16), 1984–1997.
- [51] Phiri, J., Gane, P., Maloney, T. C., “General Overview of Graphene: Production, Properties and Application in Polymer Composites”, *Materials Science and Engineering: B*. 2017, 9–28.
- [52] Yi, M., Shen, Z. A., “Review on Mechanical Exfoliation for the Scalable Production of Graphene”, *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, 11700–11715.
- [53] Sumdani, M. G., Islam, M. R., Yahaya, A. N. A., Safie, S. I., “Recent Advances of the Graphite Exfoliation Processes and Structural Modification of Graphene: A Review”, *Journal of Nanoparticle Research*. 2021, 23, 217.

- [54] Lu, X., Y. M., “Tailoring Graphite with the Goal of Achieving Single Sheets”. *Nanotechnology*. 1999, 10, 269–272.
- [55] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., (2000), “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, In *Carbon-Based Nanostructures*, Vol. 404, Kluwer Academic Publishers.
- [56] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun’ko, Y. K., “High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite”, *Nat Nanotechnol*. 2008, 3 (9), 563–568.
- [57] Yao, Y., Lin, Z., Li, Z., Song, X., Moon, K. S., Wong, C. P., “Large-Scale Production of Two-Dimensional Nanosheets”, *J Mater Chem*. 2012, 22 (27), 13494–13499.
- [58] Jeon, I. Y., Choi, H. J., Jung, S. M., Seo, J. M., Kim, M. J., Dai, L., Baek, J. B., “Large-Scale Production of Edge-Selectively Functionalized Graphene Nanoplatelets via Ball Milling and Their Use as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction”, *J Am Chem Soc*. 2013, 135 (4), 1386–1393.
- [59] Yi, M., Shen, Z., Zhu, J. A., “Fluid Dynamics Route for Producing Graphene and Its Analogues”, *Chinese Science Bulletin*. 2014, 59 (16), 1794–1799.
- [60] Gutiérrez-Cruz, A., Ruiz-Hernández, A. R., Vega-Clemente, J. F., Luna-Gazcón, D. G., Campos-Delgado, J. A., “Review of Top-down and Bottom-up Synthesis Methods for the Production of Graphene, Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide”, *Journal of Materials Science*. 2022, 14543–14578.
- [61] Park, S., Ruoff, R. S., “Chemical Methods for the Production of Graphenes”, *Nat Nanotechnol*. 2009, 4 (4), 217–224.
- [62] Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., Hossain, S. S., “Synthesis of Graphene”, *International Nano Letters*. 2016, 65–83.
- [63] Hummers, W. S., Offeman, R. E., “Preparation of Graphitic Oxide”, *J. Am. Chem. Soc*. 1958, 80, 1339.
- [64] Kumar, N., Salehiyan, R., Chauke, V., Joseph Botlhoko, O., Setshedi, K., Scriba, M., Masukume, M., Sinha Ray, S., “Top-down Synthesis of Graphene: A Comprehensive Review”, *FlatChem*. 2021, 27, 100224.
- [65] Santhiran, A., Iyngaran, P., Abiman, P., Kuganathan, N., “Graphene Synthesis and Its Recent Advances in Applications—A Review”, *C (Basel)*. 2021, 7 (4), 76.
- [66] Johnson, D. W., Dobson, B. P., Coleman, K. S. A., “Manufacturing Perspective on Graphene Dispersions”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2015, 367–382.

- [67] Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., Lee, J. H., “Chemical Functionalization of Graphene and Its Applications”, *Progress in Materials Science*. 2012, 1061–1105.
- [68] Eigler, S., Dotzer, C., Hirsch, A., “Visualization of Defect Densities in Reduced Graphene Oxide”, *Carbon*. 2012, 50 (10), 3666–3673.
- [69] Chaudhary, K., Kumar, K., Venkatesu, P., Masram, D. T., “Protein Immobilization on Graphene Oxide or Reduced Graphene Oxide Surface and Their Applications: Influence over Activity, Structural and Thermal Stability of Protein”, *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021, 294, 102367.
- [70] De Silva, K. K. H., Huang, H. H., Yoshimura, M., “Progress of Reduction of Graphene Oxide by Ascorbic Acid”, *Appl Surf Sci*. 2018, 447, 338–346.
- [71] Zaaba, N. I.; Foo, K. L.; Hashim, U.; Tan, S. J.; Liu, W. W.; Voon, C. H., (2017), “Synthesis of Graphene Oxide Using Modified Hummers Method: Solvent Influence”, *Procedia Engineering*, 184, 469–477.
- [72] Zhang, Q., Yang, Y., Fan, H., Feng, L., Wen, G., Qin, L. C., “Roles of Water in the Formation and Preparation of Graphene Oxide”, *RSC Adv*. 2021, 11 (26), 15808–15816.
- [73] Xiang, X., Zhu, Y., Gao, C., Du, H., Guo, C., “Study on the Structure of Reduced Graphene Oxide Prepared by Different Reduction Methods”, *Carbon Letters*. 2022, 32 (2), 557–566.
- [74] Xue, B., Zou, Y., Yang, Y. A., “UV-Light Induced Photochemical Method for Graphene Oxide Reduction”, *J Mater Sci*. 2017, 52 (21), 12742–12750.
- [75] Parvez, K., Yang, S., Feng, X., Müllen, K., “Exfoliation of Graphene via Wet Chemical Routes”, *Synth Met*. 2015, 210, 123–132.
- [76] Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P., Zhong, Y. L., “Electrochemical Exfoliation of Graphite and Production of Functional Graphene”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2015, 329–338.
- [77] Htwe, Y. Z. N., Mariatti, M., Chin, S. Y., “Fabrication of Graphene by Electrochemical Intercalation Method and Performance of Graphene/PVA Composites as Stretchable Strain Sensor”, *Arab J Sci Eng*. 2020, 45 (9), 7677–7689.
- [78] Parvez, K., Wu, Z. S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., Müllen, K., “Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts”, *J Am Chem Soc*. 2014, 136 (16), 6083–6091.
- [79] Wang, J., Manga, K. K., Bao, Q., Loh, K. P., “High-Yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in Propylene Carbonate Electrolyte”, *J Am Chem Soc*. 2011, 133 (23), 8888–8891.

- [80] Plutnar, J., Pumera, M., Sofer, Z., “The Chemistry of CVD Graphene”, *Journal of Materials Chemistry C*. 2018, 6082–6101.
- [81] Muñoz, R., Gómez-Aleixandre, C., “Review of CVD Synthesis of Graphene”, *Chemical Vapor Deposition*, 2013, 297–322.
- [82] Saeed, M., Alshammari, Y., Majeed, S. A., Al-Nasrallah, E., “Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review”, *Molecules*. 2020, 25, 3856.
- [83] Zhang, Y., Zhang, L., Zhou, C., “Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications”, *Acc Chem Res*. 2013, 46 (10), 2329–2339.
- [84] Mishra, N., Boeckl, J., Motta, N., Iacopi, F., “Graphene Growth on Silicon Carbide: A Review”, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2016, 2277–2289.
- [85] Tetlow, H., Posthuma de Boer, J., Ford, I. J., Vvedensky, D. D., Coraux, J., Kantorovich, L., “Growth of Epitaxial Graphene: Theory and Experiment”, *Physics Reports*, 2014, 195–295.
- [86] Badm, D. V., (1965), “X-Ray Studies of Graphite Formed by Decomposing Silicon Carbide”, Vol. 3, Pergamon Press Ltd.
- [87] Shan, X., Wang, Q., Bian, X., Li, W. Q., Chen, G. H., Zhu, H., “Graphene Layers on Si-Face and C-Face Surfaces and Interaction with Si and C Atoms in Layer Controlled Graphene Growth on SiC Substrates”, *RSC Adv*. 2015, 5 (96), 78625–78633.
- [88] Yazdi, G. R., Iakimov, T., Yakimova, R., “Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization”, *Crystals*. 2016, 6, 53.
- [89] Norimatsu, W., Kusunoki, M., “Epitaxial Graphene on SiC{0001}: Advances and Perspectives”, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, 3501–3511.
- [90] Zhang, Z., Zhu, H., Zhang, W., Zhang, Z., Lu, J., Xu, K., Liu, Y., Saetang, V. A., “Review of Laser-Induced Graphene: From Experimental and Theoretical Fabrication Processes to Emerging Applications”, *Carbon*. 2023, 211, 118356.
- [91] Le, T. S. D., Phan, H. P., Kwon, S., Park, S., Jung, Y., Min, J., Chun, B. J., Yoon, H., Ko, S. H., Kim, S. W., “Recent Advances in Laser-Induced Graphene: Mechanism, Fabrication, Properties, and Applications in Flexible Electronics”, *Adv. Funct. Mater.* 2022, 32, 2208099.
- [92] Bai, S., Ruan, L., Chen, H., Du, Y., Deng, H., Dai, N., Tang, Y., “Laser-Induced Graphene: Carbon Precursors, Fabrication Mechanisms, Material Characteristics, and Applications in Energy Storage”, *Chemical Engineering Journal*. 2024, 475, 147524.

- [93] Lin, J., Peng, Z., Liu, Y., Ruiz-Zepeda, F., Ye, R., Samuel, E. L. G., Yacaman, M. J., Yakobson, B. I., Tour, J. M., “Laser-Induced Porous Graphene Films from Commercial Polymers”, *Nat Commun*, 2014, 5.
- [94] Movaghgharnezhad, S., Kang, P., “Laser-Induced Graphene: Synthesis Advances, Structural Tailoring, Enhanced Properties, and Sensing Applications”, *Journal of Materials Chemistry C*. 2024, 6718–6742.
- [95] Avinash, K., Patolsky, F., “Laser-Induced Graphene Structures: From Synthesis and Applications to Future Prospects”, *Materials Today*. 2023, 104–136.
- [96] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S., “Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2010, 35 (1), 52–71.
- [97] Madurani, K. A., Suprpto, S., Machrita, N. I., Bahar, S. L., Illiya, W., Kurniawan, F., “Progress in Graphene Synthesis and Its Application: History, Challenge and the Future Outlook for Research and Industry”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2020, 9 (9), 093013.
- [98] Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Xie, J., “Graphene in Photocatalysis: A Review”, *Small*. 2016, 6640–6696.
- [99] Zhu, J., Yang, D., Yin, Z., Yan, Q., Zhang, H., “Graphene and Graphene-Based Materials for Energy Storage Applications”, *Small*. 2014, 3480–3498.
- [100] Kol, S., Kocaman Kabil, F., Aydemir, N., Oral, A. Y., “Nanoarchitectonics in Immobilization of DNT/TNT Specific Binding Peptides on Laser-Induced Graphene”, *Mater Res Express*. 2024, 11 (12), 125102.
- [101] Suvarnapaet, P., Pechprasarn, S., “Graphene-Based Materials for Biosensors: A Review”, *Sensors*. 2017, 17, 2161.
- [102] Huang, X., Zeng, Z., Fan, Z., Liu, J., Zhang, H. “Graphene-Based Electrodes”, *Advanced Materials*, 2012, 5979–6004.
- [103] Rana, K., Singh, J., Ahn, J. H. A., “Graphene-Based Transparent Electrode for Use in Flexible Optoelectronic Devices”, *J Mater Chem C Mater*. 2014, 2 (15), 2646–2656.
- [104] Priya Swetha, P. D., Manisha, H., Sudhakaraprasad, K., “Graphene and Graphene-Based Materials in Biomedical Science”, *Particle and Particle Systems Characterization*. 2018, 35, 1800093.
- [105] Chatterjee, S., Deb, U., Datta, S., Walther, C., Gupta, D. K., “Common Explosives (TNT, RDX, HMX) and Their Fate in the Environment: Emphasizing Bioremediation”, *Chemosphere*, 2017, 438–451.
- [106] Zapata, F., García-Ruiz, C., “Chemical Classification of Explosives”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2021, 656–673.

- [107] Pichtel, J., “Distribution and Fate of Military Explosives and Propellants in Soil: A Review”, *Applied and Environmental Soil Science*. 2012, 2012, 617236.
- [108] Senesac, L.; Thundat, T. G. N. “Nanosensors for Trace Explosive Detection: The Need for Explosive Trace Detectors”, *Mater. Today* 2008, 11 (3), 28–36.
- [109] Chakraborty, N., Begum, P., Patel, B. K., “Counterbalancing Common Explosive Pollutants (TNT, RDX, and HMX) in the Environment by Microbial Degradation”, *In Development in Wastewater Treatment Research and Processes: Microbial Degradation of Xenobiotics through Bacterial and Fungal Approach*. 2022, 263–310.
- [110] To, K. C., Ben-Jaber, S., Parkin, I. P., “Recent Developments in the Field of Explosive Trace Detection”, *ACS Nano*. 2020, 10804–10833.
- [111] Brown, K. E., Greenfield, M. T., McGrane, S. D., Moore, D. S., “Advances in Explosives Analysis - Part I: Animal, Chemical, Ion, and Mechanical Methods ABC Highlights: Authored by Rising Stars and Top Experts”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2016, 35–47.
- [112] Lazarowski, L., Dorman, D. C., “Explosives Detection by Military Working Dogs: Olfactory Generalization from Components to Mixtures”, *Appl Anim Behav Sci*. 2014, 151, 84–93.
- [113] López, P., Triviño, R., Calderón, D., Arcentales, A., Guamán, A. V., (2017), “Electronic Nose Prototype for Explosive Detection”, 2017 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC), 500–504, Turin, Italy, 22–25 May.
- [114] Wasilewski, T., Gębicki, J., “Emerging Strategies for Enhancing Detection of Explosives by Artificial Olfaction”, *Microchem. J*. 2021, 165, 106116.
- [115] Afolabi, A. O.; Afolabi, T. “Implementation of Electronic Nose Technique in Explosives Detection”, *Int. J. Eng. Sci*. 2013, 2 (7), 10–17.
- [116] Zhang, W., Tang, Y.; Shi, A., Bao, L., Shen, Y., Shen, R., Ye, Y., “Recent Developments in Spectroscopic Techniques for the Detection of Explosives”, *Materials*. 2018, 11 (8), 1364.
- [117] Gares, K. L., Hufziger, K. T., Bykov, S. V., Asher, S. A., “Review of Explosive Detection Methodologies and the Emergence of Standoff Deep UV Resonance Raman”, *Journal of Raman Spectroscopy*. 1, 2016, 124–141.
- [118] López-López, M., García-Ruiz, C., “Infrared and Raman Spectroscopy Techniques Applied to Identification of Explosives”, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 2014, 36–44.
- [119] Diaz, D., Hahn, D. W., “Raman Spectroscopy for Detection of Ammonium Nitrate as an Explosive Precursor Used in Improvised Explosive Devices”, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2020, 233.

- [120] Gillibert, R., Huang, J. Q., Zhang, Y., Fu, W. L., Lamy de la Chapelle, M., “Explosive Detection by Surface Enhanced Raman Scattering”, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 2018, 166–172.
- [121] Tabrizchi, M., ILbeigi, V., “Detection of Explosives by Positive Corona Discharge Ion Mobility Spectrometry”, *J Hazard Mater*. 2010, 176 (1–3), 692–696.
- [122] Ewing, R. G., Atkinson, D. A., Eiceman, G. A., Ewing, G. J., “A Critical Review of Ion Mobility Spectrometry for the Detection of Explosives and Explosive Related Compounds”, *Talanta*. 2001, 54, 515–529.
- [123] <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/cbrne-detectors/ims.html>. Erişim tarihi: 29.05.2025.
- [124] Singh, S., “Sensors-An Effective Approach for the Detection of Explosives”, *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 15–28.
- [125] Wasilewski, T., Gębicki, J., Kamysz, W., “Bio-Inspired Approaches for Explosives Detection”, *TrAC Trends Anal. Chem*. 2021, 142, 116312.
- [126] Liu, R., Li, Z., Huang, Z., Li, K., Lv, Y., “Biosensors for Explosives: State of Art and Future Trends”, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*". 2019, 123–137.
- [127] Priyanka, P., Shorie, M., Bhalla, V., Pathania, P., Suri, C. R., “Nanobioprobe Mediated DNA Aptamers for Explosive Detection”, *Chemical Communications*. **2014**, 50 (9), 1080–1082.
- [128] Zhang, D., Jiang, J., Chen, J., Zhang, Q., Lu, Y., Yao, Y., Li, S., Logan Liu, G., Liu, Q., “Smartphone-Based Portable Biosensing System Using Impedance Measurement with Printed Electrodes for 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Detection”, *Biosens Bioelectron*. 2015, 70, 81–88.
- [129] Andonovic, B., Petrovski, A., Grozdanov, A., Paunovic, P., Temkov, M., Ademi, A., Paunović, P., Dimitrov, A., “Laue Functions Model vs Scherrer Equation in Determination of Graphene Layers Number on the Ground of XRD Data”, *Maced. J. Chem. Chem. Eng*. 2014, 49 (2), 235–24.
- [130] Kamble, S., Agrawal, S., Cherumukkil, S., Sharma, V., Jasra, R. V., Munshi, P., “Revisiting Zeta Potential, the Key Feature of Interfacial Phenomena, with Applications and Recent Advancements”, *Chem. Select* 2022, 7 (9), e202200265.
- [131] Yang, X., Shi, G., Wu, C., Sun, H., “Theoretical Determination of Zeta Potential for the Variable Charge Soil Considering the PH Variation Based on the Stern-Gouy Double-Layer Model”, *Environmental Science and Pollution Research*. 2023, 30 (9), 24742–24750.
- [132] Rocha, F. S., Gomes, A. J., Lunardi, C. N., Kaliaguine, S., Patience, G. S., *Experimental Methods in Chemical Engineering: Ultraviolet Visible*

Spectroscopy—UV-Vis”, *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2018, 96 (12), 2512–2517.

[133] Raja, P. M. V.; Barron, A. R., (2016), “Physical Methods in Chemistry and Nano Science”, OpenStax CNX, Rice University.

[134] Das, R. S., Agrawal, Y. K., “Raman Spectroscopy: Recent Advancements, Techniques and Applications”, *Vibrational Spectroscopy*. 2011, 163–176.

[135] Ingebrigtsen, D. N., Smith, A. L., “Infrared Analysis of Solids by Potassium Bromide Pellet Technique”, *Anal. Chem.* 1954, 26 (9), 1394–1397.

[136] Stevie, F. A., Donley, C. L., “Introduction to X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2020, 38 (6).

[137] Sezer, M., (2022), Stability and Performance of Perovskite-Based Thin Film Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

[138] <https://www.gamry.com/application-notes/battery-research/four-terminal-is-of-batteries/>. Erişim tarihi: 29.05.2025.

[139] Chiu, N. F., Fan, S. Y., Yang, C. Du, Huang, T. Y., “Carboxyl-Functionalized Graphene Oxide Composites as SPR Biosensors with Enhanced Sensitivity for Immunoaffinity Detection”, *Biosens Bioelectron.* 2017, 89, 370–376.

[140] Chen, J., Yao, B., Li, C., Shi, G., “An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide”, *Carbon N Y.* 2013, 64, 225–229.

[141] Yoo, M. J., Park, H. B., “Effect of Hydrogen Peroxide on Properties of Graphene Oxide in Hummers Method”, *Carbon N Y.* 2019, 141, 515–522.

[142] Li, M. J., Liu, C. M., Xie, Y. B., Cao, H. Bin, Zhao, H., Zhang, Y., “The Evolution of Surface Charge on Graphene Oxide during the Reduction and Its Application in Electroanalysis”, *Carbon N Y.* 2014, 66, 302–311.

[143] Liu, J., Chen, S., Liu, Y.; Zhao, B., “Progress in Preparation, Characterization, Surface Functional Modification of Graphene Oxide: A Review”, *J. Saudi Chem. Soc.* 2022, 26 (6), 101538.

[144] Lee, A. Y., Yang, K., Anh, N. D., Park, C., Lee, S. M., Lee, T. G., Jeong, M. S., “Raman Study of D\* Band in Graphene Oxide and Its Correlation with Reduction”, *Appl Surf Sci.* 2021, 536.

[145] Kumar, M. P., Raju, M. M., Arunchander, A., Selvaraj, S., Kalita, G., Narayanan, T. N., Sahu, A. K., Pattanayak, D. K., “Nitrogen Doped Graphene as Metal Free Electrocatalyst for Efficient Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media and Its Application in Anion Exchange Membrane Fuel Cells”, *J Electrochem Soc.* 2016, 163 (8), F848–F855.

[146] Zhang, Q., Zhang, D., Lu, Y., Yao, Y., Li, S., Liu, Q., “Graphene Oxide-Based Optical Biosensor Functionalized with Peptides for Explosive Detection”, *Biosens Bioelectron.* 2015, 68, 494–499.

[147] Wang, J., Muto, M., Yatabe, R., Tahara, Y., Onodera, T., Tanaka, M., Okochi, M., Toko, K., “Highly Selective Rational Design of Peptide-Based Surface Plasmon Resonance Sensor for Direct Determination of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Explosive”, *Sens Actuators B Chem.* 2018, 264, 279–284.

[148] Cerruti, M., Jaworski, J., Raorane, D., Zueger, C., Varadarajan, J., Carraro, C., Lee, S. W., Maboudian, R., Majumdar, A., “Polymer-Oligopeptide Composite Coating for Selective Detection of Explosives in Water”, *Anal Chem.* 2009, 81 (11), 4192–4199.

[149] Yoo, Y. K., Chae, M. S., Kang, J. Y., Kim, T. S., Hwang, K. S., Lee, J. H., “Multifunctionalized Cantilever Systems for Electronic Nose Applications”, *Anal Chem.* 2012, 84 (19), 8240–8245.

[150] Wang, J., Muto, M., Yatabe, R., Onodera, T., Tanaka, M., Okochi, M., Toko, K., “Rational Design of Peptide-Functionalized Surface Plasmon Resonance Sensor for Specific Detection of TNT Explosive”, *Sensors.* 2017, 17 (10).

[151] Wang, J., “Near Infrared Optical Biosensor Based on Peptide Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes Hybrids for 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Explosive Detection”, *Anal Biochem.* 2018, 550, 49–53.

[152] Lee, K., Yoo, Y. K., Chae, M. S., Hwang, K. S., Lee, J., Kim, H., Hur, D., Lee, J. H. Highly Selective Reduced Graphene Oxide (RGO) Sensor Based on a Peptide Aptamer Receptor for Detecting Explosives. *Sci Rep*, 2019, 9 (1).

[153] Komikawa, T., Tanaka, M., Tamang, A., Evans, S. D., Critchley, K., Okochi, M., “Peptide-Functionalized Quantum Dots for Rapid Label-Free Sensing of 2,4,6-Trinitrotoluene”, *Bioconjug Chem.* 2020, 31 (5), 1400–1407.

[154] Liu, W., Speranza, G., “Functionalization of Carbon Nanomaterials for Biomedical Applications”, *C (Basel).* 2019, 5 (4), 72.

[155] [chrome-extension://efaidnbnmnibpcjpcglclefindmkaj/https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/BID/Handbooks/bioconjugation-technical-handbook](https://chrome-extension://efaidnbnmnibpcjpcglclefindmkaj/https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/BID/Handbooks/bioconjugation-technical-handbook). Erişim tarihi: 29.05.2025.

[156] Soares, R. R. A., Hjort, R. G., Pola, C. C., Parate, K., Reis, E. L., Soares, N. F. F., Mclamore, E. S., Claussen, J. C., Gomes, C. L., “Laser-Induced Graphene Electrochemical Immunosensors for Rapid and Label-Free Monitoring of Salmonella Enterica in Chicken Broth”, *ACS Sens.* 2020, 5 (7), 1900–1911.

[157] Puah, P. Y., Moh, P. Y., Sipaut, C. S., Lee, P. C., How, S. E., “Peptide Conjugate on Multilayer Graphene Oxide Film for the Osteogenic Differentiation

of Human Wharton's Jelly-Derived Mesenchymal Stem Cells", *Polymers (Basel)*. 2021, 13 (19).

[158] Roy, B., Govindaraju, T., "Amino Acids and Peptides as Functional Components in Arylenediimide-Based Molecular Architectonics", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2019, 1883–1901.

[159] [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2\\_4-Dinitrotoluene](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_4-Dinitrotoluene). Erişim tarihi: 29.05.2025.

[160] Shrivastava, A., Gupta, V., "Methods for the Determination of Limit of Detection and Limit of Quantitation of the Analytical Methods", *Chronicles of Young Scientists*. 2011, 2 (1), 21.

[161] Barman, S. C., Ali, M., Hasan, E. A., Wehbe, N., Alshareef, H. N., Alsulaiman, D., "Smartphone-Interfaced Electrochemical Biosensor for MicroRNA Detection Based on Laser-Induced Graphene with  $\pi$ - $\pi$  Stacked Peptide Nucleic Acid Probes", *ACS Mater Lett*. 2024, 6 (3), 837–846.

[162] Ahmad, M. Bin, Gharayebi, Y., Salit, M. S., Hussein, M. Z., Shameli, K., "Comparison of In Situ Polymerization and Solution-Dispersion Techniques in the Preparation of Polyimide/Montmorillonite (MMT) Nanocomposites", *Int J Mol Sci*. 2011, 12 (9), 6040–6050.

[163] Kumar, M. P., Kesavan, T., Kalita, G., Ragupathy, P., Narayanan, T. N., Pattanayak, D. K., "On the Large Capacitance of Nitrogen Doped Graphene Derived by a Facile Route", *RSC Adv*. 2014, 4 (73), 38689–38697.

[164] Kong, J., Yu, S., "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Protein Secondary Structures", *Acta Biochim Biophys Sin (Shanghai)*. 2007, 39 (8), 549–559.

[165] Mikheev K. G., Zonov R. G., Syugaev A. V., Bulatov D. L., Mikheev G. M., "The Effect of Line-by-Line Laser Scanning on the Properties of Laser-Induced Graphene", *Physics of the Solid State*. 2022, 64 (5), 579.

[166] Ma, X., Wang, S., Fu, Z., Gao, H., Shao, Y., Li, X., Yan, X., "Laser-Induced Porous Graphene-Based Materials and Its Potential Application in Lithium-Ion Batteries", *ACS Omega*, 2024, 9 (21), 21462–21471.

[167] Hwangbo, Y., Lee, C. K., Mag-Isa, A. E., Jang, J. W., Lee, H. J., Lee, S. B., Kim, S. S., Kim, J. H., "Interlayer Non-Coupled Optical Properties for Determining the Number of Layers in Arbitrarily Stacked Multilayer Graphenes", *Carbon N Y*. 2014, 77, 454–461.

[168] Katoch, J., Kim, S. N., Kuang, Z., Farmer, B. L., Naik, R. R., Tatulian, S. A., Ishigami, M., "Structure of a Peptide Adsorbed on Graphene and Graphite", *Nano Lett*. 2012, 12 (5), 2342–2346.

[169] Jezuita, A., Ejsmont, K., Szatyłowicz, H., “Substituent Effects of Nitro Group in Cyclic Compounds”, *Struct. Chem.* 2021, 32 (1), 179–203.

[170] Marinović, V., Marinović, S., Jovanović, M., Jovanović, J., Štrbac, S., “The Electrochemical Reduction of Trinitrotoluene on a Platinum Wire Modified by Chemisorbed Acetonitrile”, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2010, 648 (1), 1–7.

[171] Cai, Z., Li, F., Wu, P., Ji, L., Zhang, H., Cai, C., Gervasio, D. F., “Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots at Low Temperature for Electrochemical Sensing Trinitrotoluene”, *Anal Chem.* 2015, 87 (23), 11803–11811

[172] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Nitrotoluene#section=Heat-of-Combustion>. Erişim tarihi: 29.05.2025.



## ÖZGEÇMİŞ

Seda KOL, 2008 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümünü 2014 yılında ikincilik derecesi ile bitirdi. Çift Anadal derecesini, 2011 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden aldı. 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamladı ve aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Halen araştırma görevlisi olarak Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda görev almaktadır.



## TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

### Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

Kol, S., Kabil Kocaman, F., Aydemir, N., Oral, A. Y., “Nanoarchitectonics in immobilization of DNT/TNT specific binding peptides on laser-induced graphene”, *Materials Research Express*, 2024, 11 (6) 125102.

### Uluslararası Bilimsel Toplantılar

1. Kol, S., Oral, A. Y., “Optical properties of graphene oxide using modified Hummers method”, 4th International Conference on Photonics Research, 2022. (Poster Presentation)
2. Kol, S., Kocaman Kabil, F., Oral, A. Y., “Covalent functionalization of laser induced graphene sheets for biosensor applications”, 5th International Conference on Nanomaterials, Nanofabrication and Nanocharacterization (NANOMACH), 2024. (Poster Presentation)
3. Kol, S., Kocaman Kabil, F., Oral, A. Y., “Development of DNT specific peptide functionalized LIG films for explosive detection”, 18th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR-18), 2024. (Poster Presentation)
4. Kol, S., Oral, A. Y., “Characterization of DNT/TNT specific binding peptides immobilized on laser-induced graphene”, 3rd International Conference on Medical Optics (MEDOPTICS), 2024. (Oral Presentation)
5. Kol, S., Oral, A. Y., “Development of laser-induced graphene sensors for hazardous chemical detection”, 6th International Conference on Nanomaterials, Nanofabrication and Nanocharacterization (NANOMACH), 2024. (Oral Presentation)