



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN NİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GRAFEN BAZLI ELEKTROKİMYASAL
SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE
GLİKOZ TAYİNİNDE KULLANILMASI

MERVE ÖZCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı

Haziran-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFEN BAZLI ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE GLİKOZ TAYİNİNDE KULLANILMASI

Merve ÖZCAN

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. AYTEKİN UZUNOĞLU

2021, 61

Jüri

Doç.Dr.AYTEKİN UZUNOĞLU

Doç.Dr.Ünal ŞEN

Doç.Dr. Hasan KOTAN

Grafen, bal peteğine benzer hegzagonal örgüye sahip bir atom kalınlığında karbon atomlarından oluşan atomik seviyede ince, mukavim ve sert bir materyaldir. İki boyutlu (2D) yapısından dolayı geniş yüzey alanı sağlayan grafit temelli malzemelerin temel yapı taşı olan grafenin, hızlı elektron taşınımı, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, mükemmel mekanik sağlamlık, biyo-uyumluluk, kimyasal ve fiziksel kararlılık göstermelerinden dolayı esnek elektrotların geliştirilmesinde kullanılan en önemli malzeme sınıfları arasında yer almaktadır. Karbon esaslı nanoyapıların esnek altlıklar üzerine biriktirilmesi ile yüksek performansa sahip esnek elektrotlar geliştirilebilmektedir. Mürekkep püskürtme yönteminin kolay bir işlem olması, pahalı ekipmanlara gereksinim duymaması ve kişisel yazıcıların direk kullanımına olanak sağlaması esnek elektrot üretiminde büyük bir potansiyele sahiptir. Bu yöntem kullanılarak yenilikçi elektrot tasarımları geliştirilmesi, yüksek performansa sahip elektrokimyasal sistemlerin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yürütülmektedir.

Diyabet hastalığı, tüm dünyada milyonlarca kişinin sağlığını tehdit eden, kandaki insülin salgısının yetersiz olmasından veya verimsiz olarak kullanılmasından kaynaklı kan şekerinin kontrol edilememesine bağlı gelişen bir hastalıktır. Şeker hastalığı; sinir tahribatı, kalp krizi ve görme kaybı gibi birçok hastalığa da sebep olmaktadır. Bu hastalığın yaygınlaşmasını önlemek ve şeker hastalarının sağlıklı bir şekilde yaşamlarını sürdürmesini sağlamak amacıyla kan şekerinin yani kandaki glikoz miktarının düzenli bir şekilde ölçülmesi ve kontrol altına alınması gerekmektedir. Kandaki glikoz seviyesinin tespitinde elektrokimyasal sensörler diğer yöntemlere göre (kromotagrafi, titrimetri vs.) göre daha hızlı, daha hassas, seçici ve ucuz olmasından dolayı tercih edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, elektrokimyasal glikoz tayininde kullanılmak amacıyla ucuz, tek kullanımlık, kolay hazırlanabilir, yüksek hassasiyete ve seçiciliğe sahip esnek elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir. Proje kapsamında, literatürde esnek elektrokimyasal sensör hazırlanması için daha önce kullanılmamış, grafit temelli mürekkep karışımları hazırlanarak polietilen tereftalat (PET) esnek altlıkları üzerine ucuz ve kolay bir yöntem olan mürekkep püskürtme yöntemi ile yazdırılıp elektrokimyasal glikoz tayininde sensör olarak kullanılmıştır. Projeyi güncel literatürden ayıran iki farklı önemli nokta bulunmaktadır. Bunlardan ilki literatüre oranla daha yüksek konsantrasyona ve kararlılığa sahip mürekkep karışımlarının geliştirilmesi amacıyla grafen yüzeyinin sülfonat grupları ile modifiye edilmesidir. Ardından elektrokatalitik özellik sağlamak amacıyla Pd nanopartikülleri ile modifiye edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan ikinci özgün nokta ise mikron seviyesine sahip grafen yapraklarının boyutları yüksek enerjili bilyalı değirmen kullanılarak küçültülmüş ve nanografen yapıları oluşturularak mürekkep karışımları hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde tez kapsamında gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar, literatüre göre daha yoğun ve daha kararlı yenilikçi mürekkep karışımlarının hazırlanmasını sağlamıştır. Hazırlanan mürekkep karışımları, mürekkep püskürtmeli yazıcılar kullanılarak

polietilen tetrafalat esnek altlıklar üzerine yazdırılmış ve optimum iletkenlik değeri elde edilene kadar yazdırma işlemi tekrarlanmıştır. Esnek elektrotların fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları tamamlandıktan sonra elektrokimyasal sensör olarak glikoz tayininde kullanılmış ve performans analizleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal sensör, glikoz, grafen, grafen oksit, paladyum

ABSTRACT

MS/ THESIS

DEVELOPMENT OF GRAPHEN-BASED ELECTROCHEMICAL SENSORS AND USE IN THE DETERMINATION OF GLUCOSE

Merve OZCAN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN METALLURGY AND MATERIALS ENGINEERING**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

2021, 61

Jury

Assoc. Prof. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

Assoc. Prof. Dr. Ünal ŞEN

Assoc. Prof. Dr. Hasan KOTAN

Graphene is a strong, hard material with an atomic thickness higher than carbon atoms with a honeycomb-like hexagonal lattice. The material classes of the most important electrodes used in the development of flexible electrodes from the two-dimensional (2D) structure of graphene, which is the basic building block of graphene, which is the basic structure basic structure based on large surface area, fast electron transport, high thermal and electrical conductivity, excellent mechanical strength, biocompatibility, physical and physical display. Is located between. Flexible electrodes with high performance can be developed by depositing flexible nanostructures on flexible carbon substrates. It is desirable that the inkjet method is an easy process, does not require equipment, and personal printers provide direct power, flexible electrode has a great potential. In this process, he conducts electrode execution and studies on high performance electrochemical systems.

Diabetes is a disease that threatens the health of millions of people all over the world and develops due to the inability to control blood sugar due to insufficient insulin secretion in the blood or its inefficient use. Diabetes; It also causes many diseases such as nerve damage, heart attack and vision loss. In order to prevent the spread of this disease and to ensure a healthy life for diabetics, it is necessary to regularly measure and control blood glucose, ie the amount of glucose in the blood. Electrochemical sensors are faster than other methods (chromotography, titrimetry, etc.) It is preferred because it is sensitive, selective and inexpensive.

In this thesis, inexpensive, disposable, easily prepared, flexible electrochemical sensors with high sensitivity and selectivity have been developed to be used in electrochemical glucose determination. Within the scope of the project, graphene-based ink mixtures were prepared and printed on polyethylene terephthalate (PET) flexible substrates with ink jet method, which is an inexpensive and easy method, and used as a sensor for electrochemical glucose determination. There are two different important points that distinguish the project from the current literature. The first of these is the modification of the graphene surface with sulfonate groups in order to develop ink mixtures with higher concentration and stability compared to the literature. Then it was modified with Pd nanoparticles to provide electrocatalytic properties. The second original point used in the thesis is that the micron-level graphene sheets were reduced in size using a high energy ball mill and ink mixtures were prepared by forming nanographene structures. When the results obtained were examined, the physical and chemical modifications carried out within the scope of the thesis enabled the preparation of innovative ink mixtures that were more intense and more stable than the literature. The prepared ink mixtures were printed on polyethylene tetrafalate flexible substrates using inkjet printers and the printing process was repeated until the optimum

conductivity value was obtained. After the physical and chemical characterization of flexible electrodes was completed, it was used as an electrochemical sensor for glucose determination and performance analysis was performed.

Keywords: Electrochemical sensor, glucose, graphene, graphene oxide, palladium

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyesi Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU danışmanlığında tamamlanarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım boyunca sabırla beni yönlendiren, kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, ihtiyaç duyduğum her türlü konuda destek olan değerli danışmanım Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana yön veren, deneyimleriyle katkı sağlayan Dr. Hasan Hüseyin İpekçi'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca bilgi, öneri ve tecrübeleriyle bana yön veren kıymetli Doç. Dr. Hasan KOTAN'a teşekkür ederim. Tez çalışmam için bilyeli öğütme cihazından faydalanıp tezime katkı sağladığı için de ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme sonsuz teşekkürler.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 118M206 numaralı proje ile desteklenmiştir. Bu sebepten dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

KONYA-2021

Merve ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Grafenin Keşfi ve Yapısı	3
2.1.1. Grafenin Özellikleri	4
2.1.2. Grafen Üretim Yöntemleri.....	5
2.1.3. Grafenin Uygulama Alanları	8
2.2. Elektrokimya.....	9
2.2.1. Elektroanalitik Yöntemler.....	9
2.3. Biyosensörler	13
2.3.1. İdeal Bir Biyosensörde Aranılan Özellikler	14
2.3.2. Elektrokimyasal Biyosensörler	14
2.4. Mürekkep Püskürtme (Ink-jet) Yöntemi.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Grafit Yapraklarının Boyutlarının Küçültülmesi	19
3.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi.....	19
3.3. Sentezlenen Nanoyapıların Sülfonat Grupları ile Yüzey Modifikasyonu	19
3.5. Pd Nanoyapıların Çöktürülmesi	20
3.6. Mürekkep Karışımlarının Hazırlanması	20
3.7. Yazdırma İşlemi.....	20
3.8. Elektrokimyasal Ölçümler	21
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	22
4.1. Hazırlanan Nanoyapıların Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonları.....	22
4.2. Elektrokimyasal Ölçümler	38
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	44
5.1 Sonuçlar	44
5.2 Öneriler	44
6. KAYNAKLAR	45

ÖZGEÇMİŞ	48
-----------------------	-----------

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Cm	Santimetre
Dk	Dakika
GPa	Giga paskal
I	Akım
kΩ	Kilo ohm
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
Mm	Mili molar
mm	Milimetre
mV	Mili volt
MΩ	Mega ohm
nm	Nanometre
t	Zaman
V	Potansiyel
vF	Fermi hızı
W	Watt
μm	Mikro metre
μA	Mikro amper
μl	Mikro litre
σ	Sigma
π	Pi

Kısaltmalar

AA	Askorbik asit
Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş klorür
Au	Altın
C	Karbon
CA	Kronoamperometri
ClO ₂	Klor dioksit
CuO	Bakır (2) Oksit
CV	Dönüşümlü voltometri
DA	Dopamin
DLS	Dinamik ışık saçılımı
DI	Deiyonize su
EDS	Enerji Dağılımlı X ışını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FE-SEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FTIR	Fourier dönüşümlü spektroskopisi
GC	Glikoz
GLU	Glutasyon
GO	Grafen oksit
H	Hidrojen
HCl	Hidroklorik asit
HNO ₃	Nitrik asit
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
KClO ₃	Potasyum klorat
KMnO ₄	Potasyum permanganat
K ₂ PdCl ₄	Potasyum tetrakloropalladat(II)
LA	Laktik asit
LOD	Teorik algılama sınırı
mRGO	Kısmi indirgenmiş grafen oksit
MOS ₂	Molibden disülfid
NaBH ₄	Sodyum borhidrür
NaCl	Sodyum klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
NaNO ₃	Sodyum nitrat
NGO	Nanografenoksit
NP	Nanopartikül
O	Oksijen
Pd	Paladyum
PET	Polietilen tereftalat
PS-PI-PS	Polisitiren-blok-polisoprin-blok-polisitiren
Pt	Platin
RSD	Standart sapma
S	Kükürt
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SDS	Sodyum dodesil sülfat
Si	Silisyum
SiC	Silisyum karbür

TEM
TGA
UA
YKM
XRD

Geçirimli elektron mikroskobu
Termogravimetrik Analiz
Ürik asit
Yüzey merkezli kübik
X-Işınları kırınımı

1. GİRİŞ

Son yıllarda, esnek ekranlarda, giyilebilir enerji depolama teknolojilerinde, giyilebilir ve esnek elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesinde yenilikçi ve yüksek performanslı esnek, bükülebilir elektrotların geliştirilmesi için yapılan çalışmalar önem kazanmıştır (Rao et al. 2009). Nanopartiküller, büyüklüklerine, şekline ve stabilize edici ajanlarına bağlı olarak sıklıkla sıra dışı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Nanoparçacıklar ayrıca elektron transferini kolaylaştırır ve çok çeşitli biyomoleküller ve kimyasal ligandlarla kolayca modifiye edilebilir. Bu tür özellikler, algılama cihazlarının nano ölçekli boyutlara minyatürleştirilmesiyle birlikte, nanopartikülleri kimyasal / biyokimyasal anlamda önemli uygulamalara uygun hale getirir. Karbon ve formları (grafen, grafen oksit, aktive edilmiş karbon vs.) yüksek iletkenlik, geniş yüzey alanı, nanoboyutları, kimyasal ve fiziksel kararlılık göstermelerinden dolayı esnek elektrotların geliştirilmesinde kullanılan en önemli malzeme türleri arasında yer almaktadır. Karbon allotroplarının kullanılmasıyla hızlı sonuç veren, daha yüksek hassasiyete ve daha düşük tayin limitine sahip elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesi mümkündür.

Grafenin kimyasal ve fiziksel metotlar kullanılarak modifiye edilmesi ile çözünürlüğü, dağıtılabilirliği ve işlenebilirliği artırılmaktadır. Kimyasal modifikasyonda elektron veren veya alan grupların grafen yüzeyine bağlanması sağlanır. Grafen yüzeyine bağlanan bu gruplar bant aralığının açılmasına neden olurken, dağıtılabilirliğini önemli derecede artırmaktadır. Fiziksel yöntemde ise kovalent olmayan etkileşimler kullanılır. Bu işlem sonucu yapıda ve elektronik özelliklerde büyük değişimler meydana gelmez. Lu ve ark. (Lu et al. 2017) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise indirgenmiş grafen oksidin $-SO_3H$ grupları ile modifiye edilmesiyle su içindeki kararlılığının önemli derecede artırıldığı ancak işlenmemiş grafen oksidin ise su içerisinde topaklanıp çöktüğü görülmüştür.

Karbon nanomalzemelerin sentezleri için mekanik pul pul dökülme, lazer ablasyon, ark deşarjı, kimyasal pul pul dökülme, kimyasal buhar birikmesi (CVD) ve bilyalı öğütme dahil olmak üzere çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Mekanik eksfoliasyon ve lazer ablasyon gibi bazı fiziksel yöntemler, malzeme saflığı, homojenlik ve endüstriyel uygulanabilirlik ile ilgili bazı dezavantajlara sahiptir. Öte yandan, karbon nanomalzemelerin kimyasal sentezleri genellikle pahalı prosedürler ve toksik reaktifler içerir. Bilyalı öğütme tekniği, geleneksel karbon nanomalzeme üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında, katıların tanecik boyutunu nano ölçekli parçacıklara mekanik olarak

azaltan basit ama etkili bir yaklaşımdır (Lyu et al. 2017). Maliyeti, esnekliği ve basitliği nedeniyle büyük ölçekli üretim süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Glikoz; 6 karbonlu yüksek polar yapılı, tek zincirli veya halkalı yapıda suda kolay çözünebilen monosakkarittir. Şeker hastalığı, vücutta var olan glikozun gerektiği gibi kullanılmaması veya yeteri kadar insülin üretilmemesi sonucunda ortaya çıkan metabolizma hastalığıdır (Praet et al. 2006). Kandaki şeker seviyesi normale göre fazla miktardadır. Kandaki glikoz miktarının düzenlenmesinde hormonlar ve karaciğer oldukça önem taşımaktadır. Glikoz seviyesinin çok düşük veya çok fazla olması vücutta koma, sinirlilik, baş ağrısı gibi rahatsızlıklara sebep olabilir (Weiss and Sumpio 2006). Bu sebeplerden dolayı kandaki glikoz seviyesinin takibi oldukça önemlidir. Kandaki glikoz tespitinde hızlı, hassas, duyarlı ve ucuz yöntem olan elektrokimyasal yöntemler tercih edilmektedir (Gereadr, Choubey, and Malhotra 2001). Z.Gao ve arkadaşları (Gao et al. 2005) tarafından yapılan çalışmada karbon elektrot kullanarak alümina nanopartikül membran içinde glikoz oksidaz ve poli(vinilferrosenkoakrilamit)nin ortak dağılımına dayanan glikoz biyosensörü tanımlamışlardır. Yapılan elektrokimyasal ölçümler sonucunda glikoz varlığında Ag/AgCl'e karşı altın levhada +0,3 V potansiyelde yükseltgenme akımı gözlenmiştir. Optimum deney şartlarında +0,3 V potansiyelde, 0,05-6,0 mg/mL glikoz derişim aralığında lineer bulunmuştur. Glikozun tayini sorunsuz olarak gerçekleştirilmiştir.

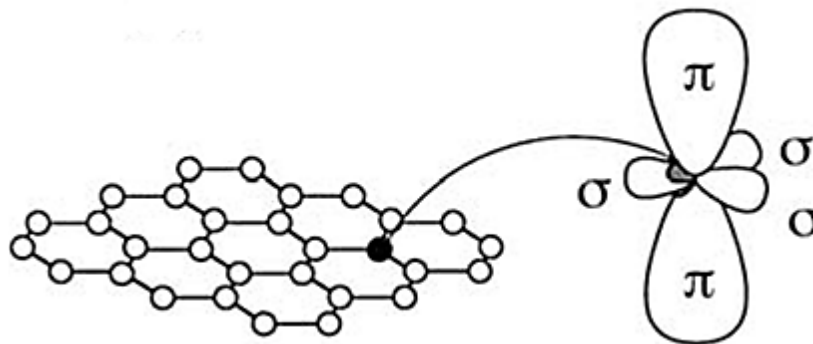
Yapılan tez çalışmasında, literatüre göre daha homojen, daha kararlı ve yüksek konsantrasyona sahip yenilikçi mürekkep karışımları hazırlanarak mürekkep püskürtme yöntemi ile PET esnek altlık üzerine yazdırılarak ucuz ve kolay hazırlanabilen elektrokimyasal glikoz sensörleri geliştirilmiştir. Hazırlanmış olan elektrokimyasal sensörün, glikoz tayini için geniş çalışma aralığında, seçici ve düşük tayin sınırında kullanılabileceği gösterilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

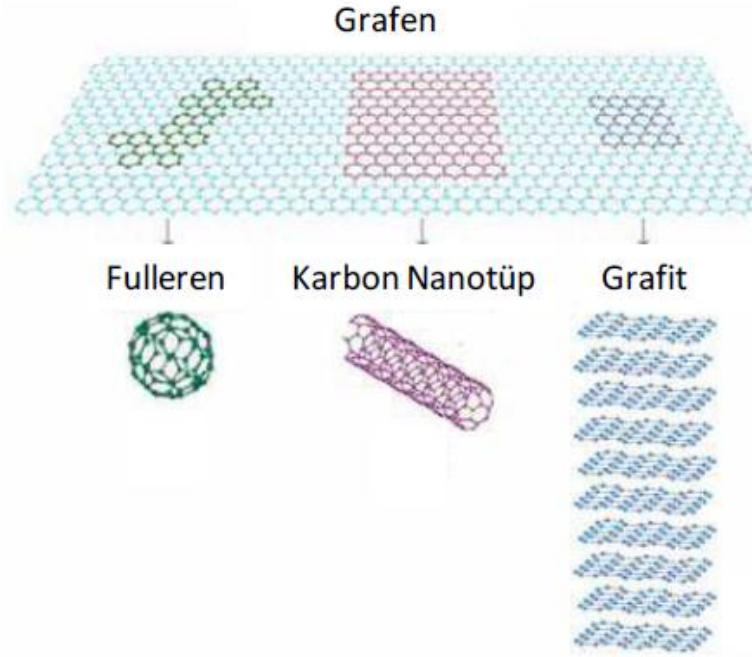
2.1. Grafenin Keşfi ve Yapısı

Grafen karbonun allotroplarından düzlemsel geometriye sahip olan bir bileşiktir. Grafenin keşfi ilk olarak 2004 yılında Manchester Üniversitesinden Andre Geim ve Konstantin Novoselov adlı iki araştırmacı yüksek derecede yönlenmiş pirolitik grafitten mekanik ayrıştırma yoluyla grafeni keşfetmiş ve sıradışı elektronik özelliklerini rapor etmişlerdir ve bu çalışma ile Nosolev ve Geim 2010 yılında Nobel Fizik ödülüne layık görülmüşlerdir.

Grafen, bal peteği kristal örgü şeklinde düzenlenmiş tek katmanlı malzemedir (Lv et al. 2018). Karbon atomları en yakın üç komşu karbon atomları ile birbirine sigma (σ) bağları ile bağlanarak 120 derece açılı sp^2 hibritleşmesi oluşurken, boşta kalan orbitaller pi (π) bağları içermektedir (Ş. Ozcan 2015). Grafen tabakasındaki C-C bağlarının uzunluğu 0.1421 nm'dir (Lv et al. 2018). Grafen birçok malzeme için yapıtaşı olarak düşünülebilir. Örneğin grafen kendi içerisinde küp oluşturacak şekilde katlanırsa 0 boyuta sahip fulleren yapısı elde edilirken grafenin kendi etrafında sarılmasıyla da 1 boyutlu nanotüpler elde edilir. En yaygın kullanım alanına sahip olan türü ise birden fazla grafen tabakasının üst üste dizilmesiyle oluşan yüksek elektrik iletkenliği özelliğine sahip 3 boyutlu grafittir (Lv et al. 2018).



Şekil 2.1. Grafenin Yapısal Gösterimi (Colombet 2011).



Şekil 2.2. Grafen ve grafen temelli fulleren, nanotüp ve grafit yapıları (Lv et al. 2018).

2.1.1. Grafenin Özellikleri

Grafenin çelikten 100 kat daha güçlü karbon bağları sayesinde oldukça yüksek mekanik dayanıklılık göstermektedir. Grafenin yüksek yüzey alanı özelliği ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) göstermesinin yanında yüksek Young modülü ($\sim 1,100 \text{ Gpa}$) iyi termal iletkenlik ($\sim 5.000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), yüksek kırılma direnci (125 GPa), yüksek elektrik iletkenliği ($\sim 10^7 \text{ S/m}$) gibi özelliklerinden dolayı tüm dünyanın ilgisini çekmiştir (Zhu et al. 2010).

Grafen oldukça yüksek elektriksel iletkenliğe ve oda sıcaklığında yaklaşık $400 \text{ } \Omega/\text{sq}$ dirence sahiptir. Grafende band aralıkları lineer olarak azalmaktadır ve enerji bantları bir koni (Dirac) oluşturmaktadır (Ş. Ozcan 2015). Grafende Dirac fermi iyonları bulunmaktadır. Grafenin Dirac denklemiyle çizilen bu bant yapısında olması gereken yerde değildir, iletim bandı değerlik bandına K ve K' noktalarında temas etmektedir. Grafendeki elektronlar K ve K' Dirac noktalarında kütesiz parçacık olarak davranırlar(Ş. Ozcan 2015). Grafenin zigzag yapısı elektronik iletimi etkilemektedir. Dirac konileri arasında herhangi bir boşluk yoktur. Bu durum grafenin yarıiletken amaçlı kullanım alanını kısıtlamaktadır. Bunun önüne geçmek için fonksiyonel gruplar yapıya dahil edilebilir veya örgü içerisine metal atomları katkılanarak band-gap enerjisi kazandırılabilir.

Grafenin kendine özgü yapısından dolayı, enerji-momentum ilişkisi de oldukça farklıdır. Elektronların boşluktaki hareketi $E = p^2/2m$ ile ifade edilmektedir (Novikov 2007). Fakat grafenin enerji-momentum ilişkisi $E = \pm v_F \cdot p$ bu şekildedir. Burada, artı ve eksi işaretler grafenin iki konisi veya band yapısı, v_F ışık hızının 300 de biri olan fermi hızını ifade etmektedir. Bu farklılık grafen elektronlarının fiziksel yapısından kaynaklanmaktadır.

Grafen optiksel açıdan yüksek geçirgenliğe sahiptir, grafenin tek tabakası beyaz ışığın spektrumunda ölçüm alamaya olanak sağlamaktadır. Grafenin tabaka sayısı arttıkça geçirgenlik düşmektedir. Malzemelerde termal iletkenlik Fourier kanunu ile hesaplanmaktadır. Metallerde termal iletkenlik serbest elektronlar ile sağlanmaktadır (Ş. Ozcan 2015). Karbon temelli malzemelerde ise termal iletkenlik değeri fononlar ile sağlanmaktadır. Grafen için termal iletkenlik değeri $\sim 2000 \text{ WmK}^{-1}$ 'dir. Bu değer birçok metalin termal iletkenlik değerinden oldukça yüksektir.

2.1.2. Grafen Üretim Yöntemleri

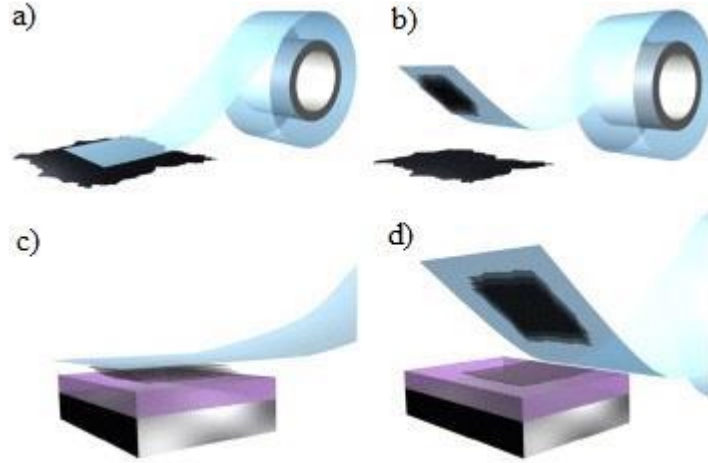
Grafen son zamanlarda oldukça ilgi çekmiştir. Grafen üretimine dair literatürde oldukça fazla çalışma vardır. Literatürdeki yöntemler elde edilmek istenen tabaka sayısına göre farklılık göstermektedir.

Tablo 2.1. Grafen üretim yöntemlerinin tabaka sayısına göre ayrımı (Şaşmaz 2015).

Grafen Üretim Yöntemleri	
Tek Tabaka	Çok Tabaka
HPOG'nin mikromekaniksel ayrılması	Pul pul dökülmüş GO'in kimyasal indirgenmesi
Metal Yüzeyleri üzerinde CVD	GO'in termal pul pul dökülmesi
Yalıtkan üzerinde epitaksiyel büyüme	H ₂ varlığında ark-desarjı
Tek tabaka GO'in indirgenmesi	Aerosol piroliz
Su içinde grafen dağılması	
NMP grafitin araya eklenmesi	

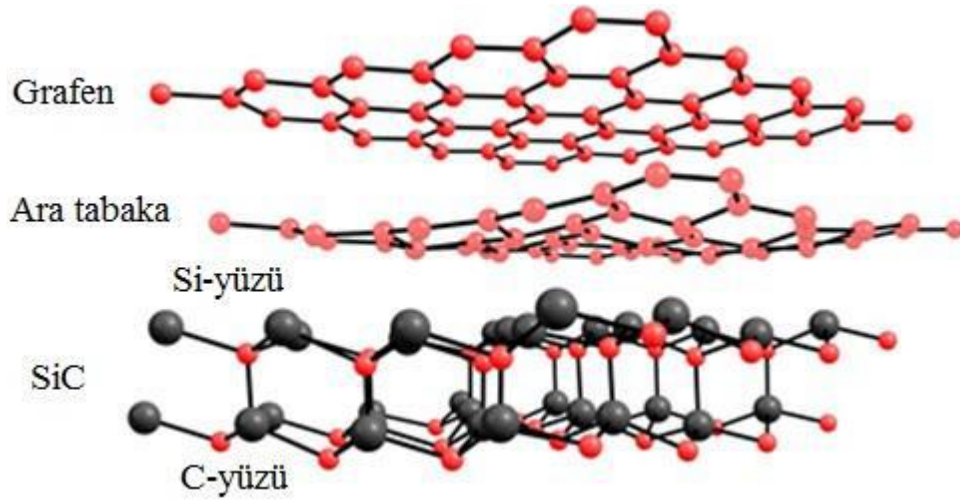
Grafen üretiminde, mekanik ayrıştırma yöntemi 2004 yılında Novoselov ve arkadaşları tarafından kullanılmış olan ilk tekniktir. Novoselov ve arkadaşları mekanik ayrıştırma yöntemi kullanılarak tek katmanlı grafen ve birkaç atom kalınlığında grafitik levhalar imal etmişlerdir. Bu yöntem yüksek derecede yönlenmiş pirolitik grafit (HOPG) gibi grafitik malzeme tabakasının soyulması işlemine dayanmaktadır (Dogan 2014). Novoselov ve Geim İskoç bandını 12 kez kullanarak HOPG'den grafen elde etmişlerdir.

Tekrar soyma işleminin ardından pul pul dökülmüş olan pulları banttıan substrata aktarmak amacıyla Si gofret üzerine yapıştırılır ve grafen pulları görünür optik mikroskop aracılığıyla görünür hale gelmektedir (Şaşmaz 2015). Bu yöntem yüksek kalitede grafen üretmenin en ucuz yoludur fakat toplu uygulama alanlarında oldukça düşük verim gibi birçok dezavantajı vardır (Colombet 2011).



Şekil 2.3. Mekanik ayrıştırma ile grafen eldesi (Dogan 2014).

Tek tabakalı grafen elde etmek için bir diğer yöntem silisyum karbür (SiC) altık üzerine termal ayrıştırma ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemde ilk olarak SiC yüzeyi 1400°C' sıcaklıklarda temizlenir, yüzeye dağlama işlemi yapılır ve SiC altık malzemesi üzerine çizikler oluşturulmaktadır (Dogan 2014). Daha sonra 1500°C'de vakum altına alınmaktadır. Isı ile etkileştikten sonra silisyum atomları süblimleşmesi gerçekleşir (Ş. Ozcan 2015). Süblimleşme oldukça dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Silisyum atomlarının süblimleşmesinden sonra geriye yüzeyde karbon atomu kalmaktadır, yeteri kadar yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman ise grafitleşme meydana gelmektedir.



Şekil 2.4. SiC yöntem ile grafen eldesi (Dogan 2014).

Grafen eldesi için kimyasal buhar biriktirme yöntemi ise tek ya da birkaç tabaka grafen üretimi için kullanılmaktadır (Seah, Chai, and Mohamed 2014). Vakum altında ısıtılmış olan sıcak bir hücre içerisinde nikel, bakır, kobalt gibi geçiş metallerinin yüzeylerine hidrokarbon gazı uygulanmaktadır. Bakır aşındırılması kolay bir geçiş metali olduğu için genellikle tercih edilmektedir (Jariwala, Srivastava, and Ajayan 2011). Bu yöntemdeki polikristal metal alttaşlar ince bir folyo şeklindedir. Metal yüzeyinde kimyasal olarak soğutulmuş olan hidrokarbonlar metal yüzeyinin içerisine nüfuz etmektedir. Daha sonra soğutma işlemine geçilir ve böylelikle metal yüzeyinde grafen tabakası meydana gelmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde soğuma hızı oldukça önemlidir. Bu yöntem ile yüksek verimli grafen eldesi sağlanabilmektedir. Ayrıca ek işlemlere gerek kalmadan grafenin kolaylıkla elde edilebilmesi de bu yöntemin avantajları arasındadır.

Grafitin kimyasal oksidasyonu ile grafen oksit (GO) eldesi için, ilk olarak 1859 yılınca Brodie tarafından nitrik asit (HNO_3) ve potasyum klorat (KClO_3) kullanarak grafitin oksidasyonunu gerçekleştirmiştir. Brodie'nin bulmuş olduğu bu yöntem de işlem aşamaları oksidasyonu arttırmak için tekrar edilmesi gereklidir (Brodie 1860). Bu yöntem uzun işlem basamakları ve reaksiyon sırasında patlayıcı klor dioksit (ClO_2 gazının açığa çıkması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu sebeplerden dolayı günümüzde tercih edilmemektedir.

1898 yılında ise L. Staudenmaier, Brodie'nin çalışmasında kullanılan asitleri değiştirerek reaksiyonları değiştirmiştir. Staudenmaier çalışmalarında, reaksiyon ortamına konsantre H_2SO_4 ve potasyum klorat çözeltileri ekleyerek grafen oksit elde etmeyi amaçladı (Staudenmaier 1899). Kullanılan yöntem ile çoklu basamaklarda gerçekleşen grafen oksit sentezini tek basamağa dönüştürmüştür. Fakat reaksiyon sırasında açığa çıkan patlayıcı gaz çıkışını engelleyememiştir.

1958 yılında grafen oksit sentezindeki bahsedilen dezavantajların önüne geçebilmek için Hummers ve Offeman tarafından hızlı, yüksek kalitedir ve güvenilir bir yöntem geliştirilmiştir (Hummers and Offeman 1958). Bu yöntemde H_2SO_4 , ve $NaNO_3$ kullanılmıştır. Sonrasında reaksiyonu katalize etmek amacıyla $KMnO_4$ eklenmiştir ve reaksiyon süresi birkaç saat kısalmıştır. Daha sonra su ile seyretmenin ardından hidrojen peroksit ile de termal olarak indirgenmiş oldukça koyu kahverengi grafen eldesi sağlanmıştır. Kullanılan bu yöntem diğer yöntemlere göre daha yüksek oksidasyon derecesine sahiptir ayrıca zararlı gaz çıkışı olmamasından dolayı çevre dostudur.

Literatürdeki grafen sentezi için kullanılan diğer bir yöntem karbon nanotüplerin ıslak kimya yöntemleriyle veya dağlama yöntemiyle grafen tabakalarında açılma oluşması ile sentez işlemi gerçekleşmektedir (Kosynkin et al. 2009). Burada oluşan grafen tabaka sayısı başlangıç malzemesi olan karbon nanotüpün tek veya çift katmanlı olmasıyla ilişkili olarak değişmektedir. Nanotüplerin açılımı yöntemi literatürde ki birçok yöntemde göre daha yüksek verim gösterirken karbon nanotüp başlangıç malzemesinin pahalı olmasından dolayı günümüzde çok fazla tercih edilmemektedir.

2.1.3. Grafenin Uygulama Alanları

Grafenin sıradışı elektronik ve termal iletkenliği, yüksek taşıyıcı hareketliliği, yüksek yüzey alanı, stabilitesi, gazlara karşı sızdırmazlık özelliği ve yüksek mekanik mukavemeti gibi özellikleri sayesinde elektronik, enerji depolama, sensörler, biyokimya, tıp, telekomünikasyon ve robot yapımı gibi uygulamalarda yeri her geçen gün artmaktadır.

Grafenin elastiklik özelliğinden dolayı cep telefonlarının ekranlarında ve bilgisayar teknolojisinde mikro devre işlemcilerde ve dokunmatik ekranlarda kullanılmaktadır. Grafenin önemli bir diğer özelliği de grafende ki elektronların fotonlar gibi davranmasıdır. Grafen enerji depolama uygulamalarında geniş çapta kullanılmaktadır. Tek katmanlı grafen, lityum pillerde şarj kapasitesini arttırmak amacıyla anot olarak ve güneş hücreleri için de elektrot oluşturma özelliğine sahiptir (Wang et al. 2009).

Grafenin yüksek termal iletkenliği özelliğinden dolayı ısı dağıtımı için amaçlanan tüm elektronik cihazlarda kullanılması mümkündür. Grafenin biyo uyumlu bir malzeme olup vücut içerisindeki sıvılarda bozulmadan kalmasından dolayı ise tıp alanında oldukça umut vaat etmektedir. Son zamanlarda grafen elektrokimyasal davranışından dolayı elektrokimyasal sensör uygulamalarında geniş çapta yer almaktadır.

2.2. Elektrokimya

Maddenin elektrik enerjisi ile etkileşimi ve bu etkileşim sonucunda ortaya çıkmış olan kimyasal ve fiziksel değişimleri inceleyen bilim dalı, elektrokimya olarak tanımlanmaktadır. Elektrokimyasal tepkimelerde elektron transferi gerçekleşip, yükseltgenme ve indirgenme türü tepkimeler meydana gelmektedir. Bu olaylar elektrokimyasal hücre içerisinde gerçekleştirilmektedir.

Elektrokimyasal tepkimenin oluşabilmesi için analiti içeren çözelti, elektrot sistemi ve bunları birbirine bağlayacak olan bir dış devre gereklidir. Elektrokimyasal hücrede iyon veya molekül halinde bulunan madde katot olarak isimlendirilir ve elektron alarak indirgenme gerçekleştirir. Anot elektrotunda ise elektron vererek yükseltgenir. Buradaki tepkimelerde oluşan elektronlar dış devre vasıtasıyla iletilmektedir. Elektronun akışıyla da elektrik akım oluşmaktadır.

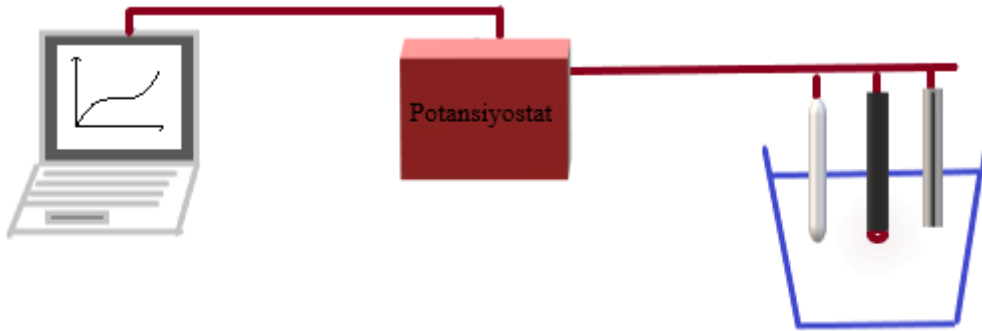
Elektroanalitik teknikler, kullanılan cihazların nispeten ucuzluğu, kısa zamanda analiz yapabilmesi, alt tayin sınırının düşük olması, analiz edilecek maddeye özel bir yükseltgenme basamağı için spesifik olması, yüksek doğruluk, duyarlılık, hassaslık ve seçicilik gibi üstünlüklerinden dolayı tercih edilmektedir (Asy'ari 2015).

2.2.1. Elektroanalitik Yöntemler

Çok çeşitli elektroanalitik yöntemler vardır. Bu yöntemlerin isimlendirilmesinde akım, potansiyel veya zaman parametrelerinden faydalanılır. Elektroanalitik tekniklerden en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olan voltametri, polarize çalışma elektrotunun, değişen potansiyel değerinin bir fonksiyonu olarak elektrolitik hücreden geçen akımın ölçülmesi ile analit arasındaki ilişkinin incelendiği elektroanalitik yöntemdir. Bu yöntemin çalışma prensibi genel olarak üç elektrotlu hücrelerde, bir çalışma elektrotu ile referans elektrot arasına bir gerilim uygulanır ve bu uygulanan gerilime karşı çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında oluşan akımın ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Bunun sonucunda elde edilen akım-potansiyel verilerinden oluşturulan grafiğe voltamogram denilmektedir (Asy'ari 2015).

Üçlü elektrot sisteminde bulunan elektrotlar çalışma, referans ve karşıt elektrottur (Sans, Anab, and Osman 2016). Çalışma elektrotu elektrokimyasal olayların gerçekleştiği potansiyeli zaman içerisinde değiştiği elektrottur. Çalışma elektrotu olarak genellikle geniş çalışma potansiyel aralığı sağladıkları için ve kimyasal dirençli olmalarından dolayı karbon elektrotlar tercih edilmektedir. Referans elektrot deney sırasında potansiyeli zaman içerisinde değişmeyen ve sıcaklıktan etkilenmeyen elektrottur. Referans elektrot olarak Ag/AgCl referans elektrot ya da doygun kalomel elektrot kullanılmaktadır. Karşıt elektrot ise elektriğin çalışma elektrotuna aktarılmasını sağlayan yardımcı elektrottur. Karşıt elektrot olarak Pt tel tercih edilmektedir.

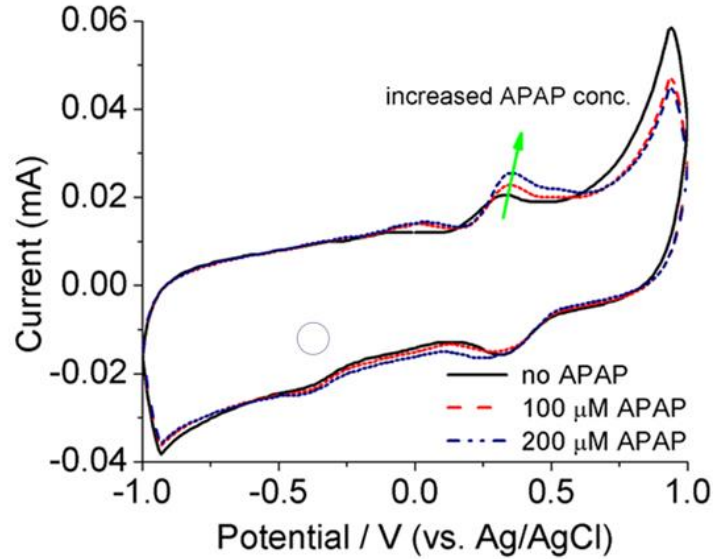
Voltammetrik yöntem ile çok düşük derişimdeki maddelerin tespitine olanak sağlamaktadır. Çeşitli voltammetrik türler vardır (Tepeli 2015). Bu yöntemler kullanılan çalışma elektrotuna ve akıma bağlı olarak doğru akım voltammetrisi, alternatif akım voltammetsi, kare dalga voltammetrisi, differansiyel puls voltammetrisi, döngüsel voltammetri gibi farklı isimler almaktadır. Voltametri yönteminde elektrokimyasal hücreye farklı potansiyelde sinyaller uygulanır ve bu sinyallerde o malzemeye özgü doğrusal, taramalı differansiyel puls kare dalga ve üçgen gibi farklı akım cevapları meydana getirir.



Şekil 2.5. Üçlü elektrotlu sistem ve potansiyostat yardımıyla bilgisayara bağlanması.

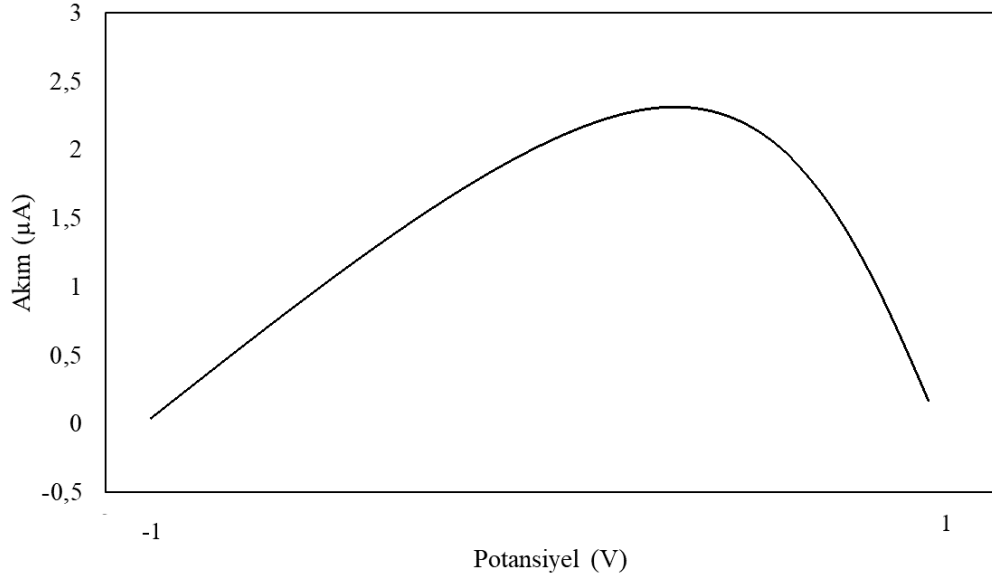
En yaygın kullanılan voltametri tekniği olan dönüşümlü voltametri tekniğinde, zaman içerisinde değişen potansiyel uygulaması yapılmaktadır. Uygulanan potansiyel değeri belli bir değere ulaştıktan sonra ters yönde yine farklı potansiyel değerleri uygulanmaktadır ve başlangıç noktasına dönmektedir. Değişen potansiyel değerine karşılık akım değerleri ölçülmekte ve ölçülen akım-potansiyel değişimi grafiğe aktarılmaktadır. Akım-potansiyel değerleri pik şeklinde oluşmaktadır. Ayrıca bu yöntem

ile tarama hızları değiştirilerek de ölçüm yapılabilmekte ve sistemin adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmektedir. Bu yöntemin bir başka avantajı da çalışma elektrotunun yüzey alanı hesabı da kolaylıkla tespit edilebilmektedir (Buse and Uzun 2018) (Sans, Anab, and Osman 2016) (Asy'ari 2015). Şekil 2.8'de -1V ile +1V değerleri arasında gerçekleşen döngüsel voltagram örneği verilmiştir.



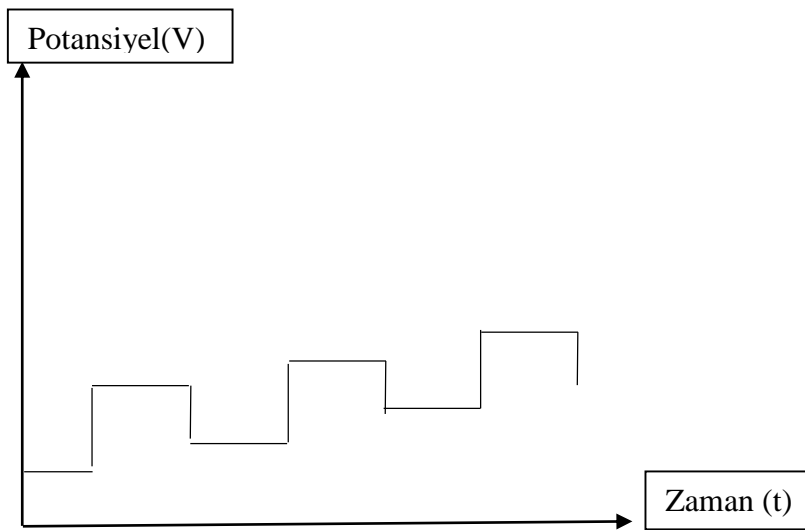
Şekil 2.6. Asetaminofen varlığında ve yokluğunda gerçekleşen döngüsel voltagramlar (M. Ozcan, Basak, and Uzunoglu 2020).

Diğer bir yöntem diferansiyel puls voltametri yöntemidir. Bu yöntem oldukça duyarlıdır ve tayin sınırı 10^{-7} - 10^{-8} M arasındadır (Buse and Uzun 2018). Belirli bir gerilim pulsu uygulanır ve yük artışı sebebiyle akımda bir dalgalanmaya sebep olur. Bu akım belirli zaman sonra sıfır değerine yaklaşmaktadır ve akım tam bu değerde iken ölçüm yapılmakta ve sinyal/gürültü oranı arttığı için duyarlılık artmaktadır. Daha sonra uygulanmış olan pulsun öncesi ve sonrasındaki puls değerlerine karşılık gelen akımdaki fark ölçülmekte ve elde edilen akım-potansiyel değerleri grafiğe aktarılmaktadır. Analitin konsantrasyonuna bağlı olarak pik değeri artmaktadır. Diferansiyel puls yöntemi ile organik ve inorganiklerin tayini kolaylıkla yapılabilmektedir (Asy'ari 2015).



Şekil 2.7. -1V ile +1V arasında gerçekleşen diferansiyel puls voltametri.

Kare dalga voltametri diğer voltametrik yöntemler arasındaki en hızlı cevap veren ve daha duyarlı olan yöntemdir (Sans, Anab, and Osman 2016). Bu yöntemde İlk olarak tek bir cıva damlası verilir daha sonra her döngü için yeni cıva damlası verilmektedir. Bunun sonucunda ileri ve ters yönde pulsun sonundaki akımın iki defa ölçülmesi ile net akım tespit edilmektedir. Bu oluşan net akım çözelti konsantrasyonu ile doğru orantılı şekilde artmaktadır. Potansiyel-zaman verileri grafiğe aktarılıp voltamogramlar oluşturulur. Duyarlılığı 10^7 - 10^8 M arasındadır. Kare dalga voltametri organiklerin ve inorganiklerin tespitinde ayrıca yüksek sıvı kromatografisi dedektörü olarak da kullanılmaktadır.

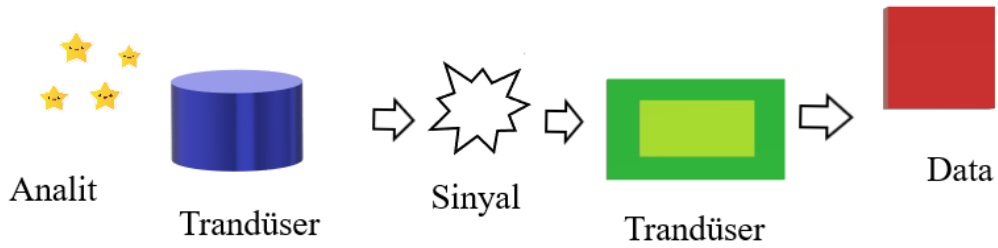


Şekil 2.8. Kare dalga voltametri.

2.3. Biyosensörler

Kimyasal yanıtı analitik sinyale çeviren cihaz kimyasal sensör olarak adlandırılmaktadır. Bu sistemlerde biyokimyasal mekanizma kullanılması durumunda bu sensörlere biyosensör denilmektedir (Fasina et al. 2015). Biyoaktif tabakanın analiz edilecek madde ile etkileşime girmesi sonucu ortaya çıkan sinyalin iletici sistem ile birleştirilip ardından bu etkileşim ürünlerinin bir ölçüm sistemi yardımıyla ölçülmesine dayanmaktadır. Bir biyosensör temel olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Bu kısımlar biyolojik tayin elementi ve transduserdir. Kullanılan biyolojik tayin elementi enzimler, antikolar, dokular, mikroorganizmalar, hücreler ve nükleik asitler olabilir. İkinci kısım olan transduserler, biyoajanın incelenecek madde ile etkileşimi sonucu oluşan sinyali ölçülebilir bir sayısal değere dönüştürmek ile görevlidir. Biyosensör sistemini oluşturabilmek için biyolojik materyaller elektrot yüzeyine çok iyi bir şekilde immobilize edilmelidir. İmmobilize işlemi biyoreseptörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı bakımından oldukça avantaj sağlamaktadır.

Biyosensörler tıbbi uygulamalar, gıdalarda kalite kontrol, tarım sektöründe tanı amacıyla, çevre alanında atık su denetiminde, savunma sanayi, gıda sektöründe gıdaların üretiminden kalite kontrol aşamalarına kadar oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Bulut 2011).



Şekil 2.9. Biyosensörün çalışma sistemi.

2.3.1. İdeal Bir Biyosensörde Aranılan Özellikler

İdeal bir biyosensör için aranılan belirli ölçütler vardır.

- Seçicilik: En önemli parametrelerden bir tanesidir. Cihazın özgünlüğünü göstermektedir.
- Duyarlılık: Cihazın ölçülen madde miktarına yanıt vermesidir.
- Ölçüm aralığı: Akım-konsantrasyon eğrilerinin lineer olduğu kısımdır. Yani cihazın ölçebileceği analit konsantrasyonunu ifade eder.
- Kullanım ömrü: Cihazın performansının azalmadan devam ettiği süredir.
- Kararlılık: Biyolojik materyalin pH, ısı, nem, ortam konsantrasyonu gibi parametrelere karşı dayanıklılığını ifade eder.
- Tayin sınırı: Cihazın tespit edebileceği en düşük konsantrasyon miktarıdır. Bu değer, elektrot yüzeyinin büyüklüğü, immobilize edilen madde miktarı gibi etkenlerden etkilenmektedir.
- Cevap verme zamanı: Elektrotun cevap verme zamanı akım-zaman eğrilerinden anlaşılmaktadır. Eğer eğrilerin şekli basık ve geniş ise uzun süreklidir.
- Basitlik ve ucuzluk: Hazırlanacak olan biyosensörün tasarımının basit ve ucuz olması en önemli parametrelerden birisidir.
- Kalibrasyon gereksinimi: İdeal bir biyosensör kalibrasyona gerek duymamalıdır. Fakat bu durum pratikte uygulanması oldukça zordur. Bu sebepten dolayı sıklıkla kalibre edilmeleri gerekmektedir.
- Tekrarlanabilirlik: İdeal bir biyosensör aynı koşullar altında arka arkaya yapılan ölçümler sonucunda aynı sonuçları vermesi beklenmektedir. (Erdem 2000)

2.3.2. Elektrokimyasal Biyosensörler

Elektrokimyasal sensörler kimyasal sensörün alt sınıfı olup, diğer yöntemlere göre en eski ve gelişmiş bir yöntemdir. Elektrokimyasal biyosensörler, seçicilik, hızlı yanıt, ucuz, karmaşık işlemler içermeyen, tasarımı kolay olan bir yöntemdir (Li Yanbin 2006). Transducer çeşidine göre kondüktometrik, potansiyometrik ve amperometrik biyosensörler olarak 3 alt sınıfa ayrılmaktadır.

Amperometrik biyosensörler, çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasına dışarıdan sabit bir gerilim uygulandığında sistem tekrar dengeye gelmeye çalışacağı için bu süreçte yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları gerçekleşir ve amperometrik biyosensör bu süreçte oluşan akım değişikliklerini ölçmektedir (Sans, Anab, and Osman 2016). Burada ölçülen akım değeri analitin derişimine bağılı olarak değışiklik göstermektedir.

Potansiyometri esaslı elektrokimyasal biyosensörler, elektrokimyasal hücrede bulunan karşıt elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki oluşan gerilim değeri vasıtasıyla çözültideki türlerin analizine potansiyometri denilmektedir (Sans, Anab, and Osman 2016). Buradaki oluşan gerilim faradik olmayan elektrot sürecinden kaynaklanmaktadır. Potansiyometrik ölçüm genellikle ürünün aktivitesini ya da oluşan elektrokimyasal reaksiyondaki tepkinin aktivitesini ölçmektedir.

Kondüktometrik esaslı biyosensörlerin temeli, meydana gelen biyokimyasal reaksiyon sebebiyle çözültide veya ortamda oluşan iletkenlik değışikliklerinin ölçümüne dayanmaktadır (Fasina et al. 2015).

2.4. Mürekkep Püskürtme (Ink-jet) Yöntemi

Mürekkep püskürtmeli baskı tekniğı, son zamanlarda oldukça popüler olan mürekkep damlacıklarını biriktirme tekniğıdir (Tortorich, Shamkhalichenar, and Choi 2018). Damlacıkların boyutu 50 ile 60 mikron çapa sahiptir. Bu yöntem ev, okul, iş yerleri gibi ortamlarda kullanılması nedeniyle oldukça iyi bilinmektedir. Ön imalat işlemleri gerektirmediğinden ucuz bir yöntemdir. Mürekkep püskürtme işlemi sessiz bir şekilde gerçekleşmektedir.

Mürekkep püskürtmeli baskı makineleri ile farklı renklere baskılar elde edilebilir (Tortorich, Shamkhalichenar, and Choi 2018). Bu yöntem de uygun malzeme, yazıcı seçimi gibi birçok faktör cihazın performansını etkilemektedir. Genellikle mürekkep malzemesi olarak iletken ve hidrofobik malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanılan mürekkep malzemesi yazıcıyı tıkamamalı ve baskı sırasında önemli rol oynayan yüzey geriliminin de düşük olması istenmektedir. Ayrıca diğeri önemli parametre olan viskozite değeri ise yazdırma işlemi için uygun olmalıdır (Man 2011). Mürekkep püskürtmeli sistemler “drop on-demand” sistemler ve sürekli püskürtmeli baskı makineleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sürekli püskürtmeli baskı sistemleri de kendi içerisinde piezo-elektrik mürekkep püskürtmeli ve ısı mürekkep püskürtmeli sistemler olarak ikiye ayrılmaktadır.

Sürekli mürekkep püskürtmeli yazıcı çok kısa sürede çok fazla mürekkebi kağıdın üzerine basılmasını sağlamaktadır. Isıl mürekkep püskürtmeli sistemlerin avantajı ise yazma kafasının çok hızlı bir şekilde ısınıp mürekkebi güçlü bir şekilde püskürtmesidir. Isıl mürekkep püskürtmeli sistemlerde çözücü ve su bazlı mürekkepler kullanılmaktadır. Böylece mürekkebin ömrünü uzatarak avantaj sağlamaktadır. Fotografik kaliteyi daha iyi üretebildiği için ise piezo-elektrik mürekkep püskürtmeli baskı yöntemi avantaj sağlamaktadır(Man 2011).

Sürekli mürekkep püskürtmeli baskı tekniği, ticari olarak paketlerin markalanması kodlanmasında kullanılmaktadır. Bu yöntemde, akışkan madde çapı 50-80 mm olan deliğe doğru zorlanır. Yüzey gerilimi mürekkebin damlalara ayrılmasını sağlar. Bu olay 'Rayleigh Parçalanması' olarak adlandırılmaktadır (Lindqvist et al. 2003). Yük alanı olarak gösterilen elektrostatik alanda damlalar parçalanmaya başlamaktadır. Elektrostatik güçler damlaların kontrolü amacıyla kullanılarak yüklü damlacıklar istenilen yere ulaşır. Damlalar sürekli üretildiği için sürekli mürekkep püskürtmeli baskı tekniği adını almaktadır. Bu yazıcılarda damlacıklar uzun mesafede etkisini göstererek oldukça hızlıdır. Ayrıca temas ettikleri yüzeyde hızlı bir şekilde kuruyabilmektedir.

Kontrollü damlacık oluşumu tekniğinde, besleme yönüne dik doğrultuda baskı kafası hareket etmektedir (Man 2011). Mürekkep damlası, istenilen zamanda baskı altlık malzemesi üzerine baskı kafasının elektronik kontroller tarafından belirlenmiş olan konuma geldiğinde oluşur. Düşük performanslı yazıcılar bu prensip ile çalışmaktadır. Genellikle ofis ve ev uygulamalarında kullanılmaktadır. Sürekli damlacık sisteminden farkı, damlacıkların oluşturulup püskürtme kısmında piezo elektrik veya ısıl yöntemlerinin birlikte kullanılmış olmasıdır.

Yapılan bir çalışmada, desenli grafen levhalar mürekkep püskürtmeli baskı tekniği ile imal edilmiştir(Shin, Hong, and Jang 2011). Yüksek çözünürlük ve sürekli elektrik iletkenliği elde edildi, GO mürekkebinin konsantrasyonuna ve baskı katman sayısına bağlı olarak tabaka direnci ayarlandı. Desenli grafen bazlı ince film, geniş bant dipol anteni olarak uygulanmıştır (Shin, Hong, and Jang 2011).

Torrisi ve Coleman (Torrisi and Coleman 2014), grafenin nasıl üretilebileceğini ve daha sonra mürekkep püskürtmeli baskı için mürekkeplerde nasıl kullanılabileceği üzerine çalışmalar yapmıştır. İlk adımda, yüzlerce nanometre çapında ve ~1 nm kalınlığında bozulmamış grafen nano-yaprakları, organik çözücüler ve su gibi kolayca yazdırılabilir sıvılarda, pul pul dökülme yöntemi kolay bir şekilde üretilmiştir. Elde

edilmiş olan mürekkep stabil, tekrarlanabilirlik ayrıca baskı ve kaplama için iyi reolojik özellik göstermiştir.

Esnek elektrotların geliştirilmesi için Hersam ve ark. (Secor et al. 2014), 29 hızlı bir şekilde esnek yüzeylerde iletken desenleri üretmek amacıyla grafenin gravür baskısını ele almıştır. Hazırlanmış olduğu mürekkeplerde 30 μm 'ye kadar çözünürlüğe sahip baskı parametresini tercih etmişlerdir. Tavlama adımı, grafenin esnek elektrotlara entegrasyonunda etkili bir yöntem olarak tekdüze iletken çizgiler elde edilmiştir.

Coleman ve ark. grafenin pul pul dökülmesi yöntemi ile hazırlanan MOS_2 mürekkep baskısını ele almıştır. (Finn et al. 2014). 6 mg/mL 'ye kadar mürekkep konsantrasyonu belirlemişlerdir. Düşük sıcaklıkta grafen izleri baskısı gerçekleştirilmiştir. 160 nm kalınlığının üzerinde oluşturulan izler 3000sm^{-1} değerini göstermiştir. Ek olarak çözücü ile pul pul dökülmüş, MOS_2 nonosheets kullanarak yarıiletken izlerin baskısını gerçekleştirmiştir.

Magdasi ve Kamyshny (Kamyshny and Magdassi 2014) yaptıkları çalışmada, metal nanopartiküller, karbon nanotüpler ve grafen tabakalarına dayanan mürekkep formülasyonlarının mürekkep püskürtmeli baskısına vurgu yapmışlardır. Basılı elektronikler için iletken nanomalzemelerin özelliklerini, mürekkeplerin formülasyonlarını, stabilizasyonlarını ve iletken desenler elde etmek için çeşitli sinterleme yöntemlerini tanımlamıştır. Ayrıca elektronik cihazlar için iletken nanomalzemelerin şeffaf elektrot, ışık yayan cihazlar gibi uygulamalarını da incelemiştir.

Son zamanlarda yapılan bir başka çalışmada (An et al. 2015) Park ve ark. RGO'nun düzlemsel veya yüksek kavisli bir yüzeye yüksek çözünürlüklü doğrudan baskısını elektrodinamik teknolojiyi kullanarak gerçekleştirmiştir. RGO'nun mürekkep püskürtmeli baskısını yüksek çözünürlüklü karmaşık geometrik cihazlar oluşturmak için kullanmışlardır. Yüksek kavisli yüzeyler alttaş olarak kullanılabilir. RGO esaslı transistörleri ve RGO desenleri kullanılarak sahte para tespiti, güvenlik için çalışmalar yürütülmüştür. Tablo 2.2'de literatürde mürekkep püskürtme yöntemi ile yapılan elektrokimyasal sensörlerde elde edilen direnç değerleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda en düşük direnç değeri grafit temelli malzemelerde olduğu görülmüş ve böylece esnek elektrot geliştirilmesinde iletken baskılar üretmek amacıyla grafit en ümit verici malzemeler arasında yer almaktadır.

Tablo 2.2. Mürekkep Püskürtmeli baskılı elektrokimyasal sensörlerin direnç değerleri.

Mürekkep	Baskı Prosedürü	Direnç	Referans
Grafit	Mürekkep Püskürtmeli Baskı	260 Ω / sq	(Majee et al. 2016)
Grafit	Mürekkep Püskürtmeli Baskı	40 Ω / sq	(Secor et al. 2013)
Grafit	Mürekkep Püskürtmeli Baskı	$\leq 2 \times 10^5 \Omega$ / sq	(J. Li et al. 2013)
Karbonnanotüp	Mürekkep Püskürtmeli Baskı	$\sim 1 \text{ k}\Omega$	(Qin et al. 2016)
Grafen	Mürekkep Püskürtmeli Baskı	0,7 k Ω	(Das et al. 2016)
Gümüş	Mürekkep Püskürtmeli Baskı	0,0166 k Ω	(Wu et al. 2015)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Grafit Yapraklarının Boyutlarının Küçültülmesi

Grafit yapraklarının boyutunu küçültmek için yüksek enerjili bilyeli değirmen kullanılmıştır. Glovebox içerisinde çelik viyal içerisinde grafit bilye oranı 1/100 olan grafit tozu ve çelik bilyeler yerleştirilmiştir. Argon atmosferi altında viyalin kapağı kapatılıp farklı sürelerde işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme süresi olarak 0, 2.5, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dakika öğütme süreleri kullanılmış ve elde edilen yapıların fiziksel karakterizasyon sonuçlarına bağlı olarak optimum boyut değerinin elde edildiği öğütme süresi belirlenmiştir.

3.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

Grafen oksit sentezi Hummer's yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Hummers and Offeman 1958). Sentez için başlangıç malzemesi olarak öğütülmüş grafit taneleri kullanılmıştır. Sentez işleminde kısaca, 2 g grafit, 96 mL yoğunlaştırılmış (996%) H₂SO₄ içerisine konulup 1 g NaNO₃ ile buz banyosu içerisinde karıştırılmıştır. Daha sonra 6 g KMnO₄ karışım içerisine eklenmiştir. Bu işlem ekzotermik bir reaksiyon sergilediği için ısı artışı çok fazla olmaması için yavaşça eklenmiştir. İşlem bitiminden sonra buz banyosu uzaklaştırılıp 35 °C'de 18 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. 18 saatin sonunda ise buz banyosu tekrar oluşturulup 150 mL ultra saf su karışım üzerine yavaşça eklenmiştir. Bu işlem sırasında sıcaklığın bir anda yükselmemesi için 30 dk aralık ile 240 mL daha ultra saf su ve takiben 5 mL H₂O₂ (30%) eklenip 2 saat karıştırma işlemi yapılmıştır. Oluşan karışımın 10%'luk HCl (10%) ile yıkanacaktır. Daha sonra, iyonları sistemden uzaklaştırmak için ultra saf su ve etanol kullanarak yıkanacaktır. Filtreleme işlemi sonrasında elde edilmiş olan katı, vakum ortamında kurutulmuştur.

3.3. Sentezlenen Nanoyapıların Sülfonat Grupları ile Yüzey Modifikasyonu

Modifikasyon işleminden önce grafen oksit ve nanografen oksit içerisine ultra saf su ilavesi ile ultrasonik karıştırıcıda dağıtılmıştır. Glikoz ile 95°C'de iki saat muamele edilerek grafen oksit ve nanografen oksit yüzeylerin ön indirgenme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sonrasında filtreleme işlemi yapılmıştır ve sıvısından ayrılan katı etüvde kurutulmuştur. 10 mg mL⁻¹ yoğunluğa sahip süspansiyonlar oluşturulmuştur.

Ağırlıkça %2 NaOH içeren çözelti içerisinde 1 g sülfonik asit (%99) ultrasonik banyo vasıtasıyla çözdürülmüş ardından 0,4 g sodyum nitrat eklenip çözdürülmüştür. Elde edilen çözelti buz sıcaklığındaki ultra saf su içerisine yavaşça eklenip 30 dk boyunca hızlıca karıştırılmıştır. 30 dk sonunda elde edilen çözelti buz banyosundaki karbon/su çözeltisine yavaşça eklenmiş ve 5 saat boyunca buz banyosu içerisinde karıştırılmıştır. 5 saat sonunda katı faz sıvı fazdan ayırmak amacıyla yıkama işlemi yapıp 50°C de vakumlu etüvde kurutulmuştur.

3.5. Pd Nanoparçacıklarının Çöktürülmesi

-SO₃H ile modifiye işlemi tamamlandıktan sonra, Pd nanoparçacıklarını modifiye edilmiş karbon formları üzerine çöktürülmüştür. Kısaca, -SO₃H ile modifiye edilmiş karbon formundan 30 mg alınıp 30 mL %0,25 w/v K₂PdCl₄ içeren ultra saf su içerisinde 55°C de 12 saat boyunca çözdürülmüştür. 12 saatin sonunda NaBH₄ çözeltisi, karışmaya devam eden solüsyona damla damla yavaşça damlatılmıştır. NaBH₄ ilavesinin ardından 1 saat 55°C de karışmaya devam etmiştir. Ardından oluşan çözeltinin katısı sıvısından ayırmak amacıyla santrifüj işlemi yapıp yıkanmıştır. Son olarak vakumda kurutulmuştur.

3.6. Mürekkep Karışımlarının Hazırlanması

İlk olarak modifiye edilmiş karbon temelli nanomalzemeler ultra saf su içerisinde dağıtılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu olarak 1 mg/mL karbon/DI oranı kullanılmıştır. 2 saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda homojenleştirilmiştir. 500 rpm de 1 dakika boyunca santrifüj edilerek topakların ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen sıvı faz şırınga yardımıyla ayrılmıştır. 8 mL dimetil benzen içerisinde 2 saat boyunca çözdürülmüş olan 1 gram polisitiren-blok-polisoprin-blok-polisitiren (PS-PI-PS) solüsyonu hazırlanmıştır. Elde edilen solüsyondan 0,4 g alınıp 8 g mürekkep solüsyonu ile karıştırılmıştır. Elde edilen mürekkebin ara yüzey gerilimini azaltmak amacıyla 0,5 mg/mL konsantrasyonuna sahip sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenerek 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda homojenleştirilmiştir (P. Li et al. 2018).

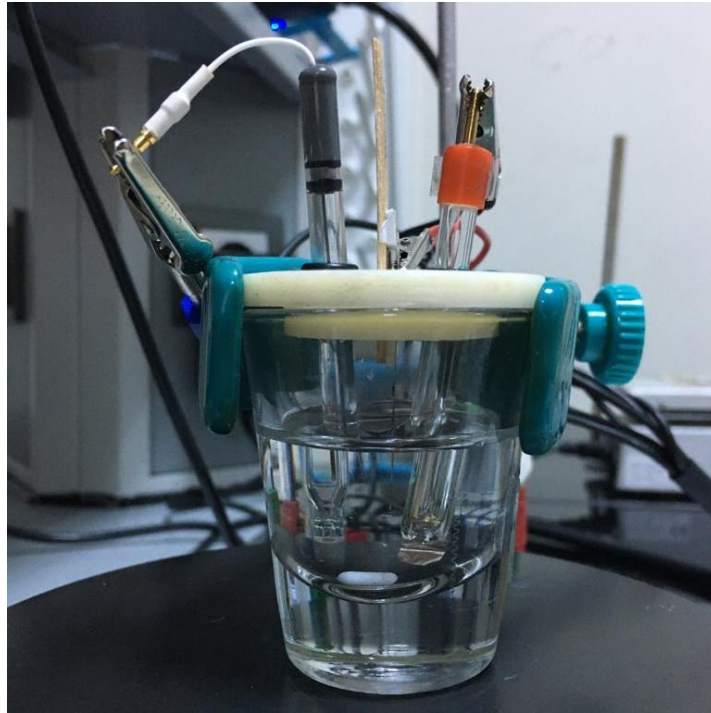
3.7. Yazdırma İşlemi

Yazdırma işlemine geçmeden önce hazırlanmış olan mürekkep karışımları 30 dakika boyunca ultrasonik karıştırıcıda homojenleştirilmiştir. Hazırlanmış olan mürekkep kartuş içerisine şırınga ile doldurulmuştur. Mürekkep doldurulmadan önce kartuş

deiyonize su ile yıkanıp temizlenmiş daha sonra ultrasonik banyoda yıkanıp kurumaya bırakılmıştır. Altlık üzerine yazdırılacak olan elektrot tasarımı bir CAD programı yardımıyla çizilmiştir. Yazdırma işlemi sonrası elektrotlar ortam atmosferinde kurumaya bırakılmıştır. Her 5 katta bir iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilip optimizasyon yapılmıştır.

3.8. Elektrokimyasal Ölçümler

Yazdırma sonucunda elde edilen esnek elektrotların elektrokimyasal davranışını tespit etmek amacıyla 0.1 M NaOH içerisinde döngüsel voltametri (CV), karoamperometri (CA), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır. Ölçümler İvium Vertex potansiyostat ile 3 elektrotlu hücre sisteminde gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak PET altlık üzerine yazdırılmış esnek elektrotlar, Ag/AgCl referans elektrot olarak elektrot ve Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Esnek elektrotların uçları gümüş pasta ile boyanmıştır. Yüzeyi hidrofobik tabaka oluşturmak için şeffaf oje ile kaplanmıştır.

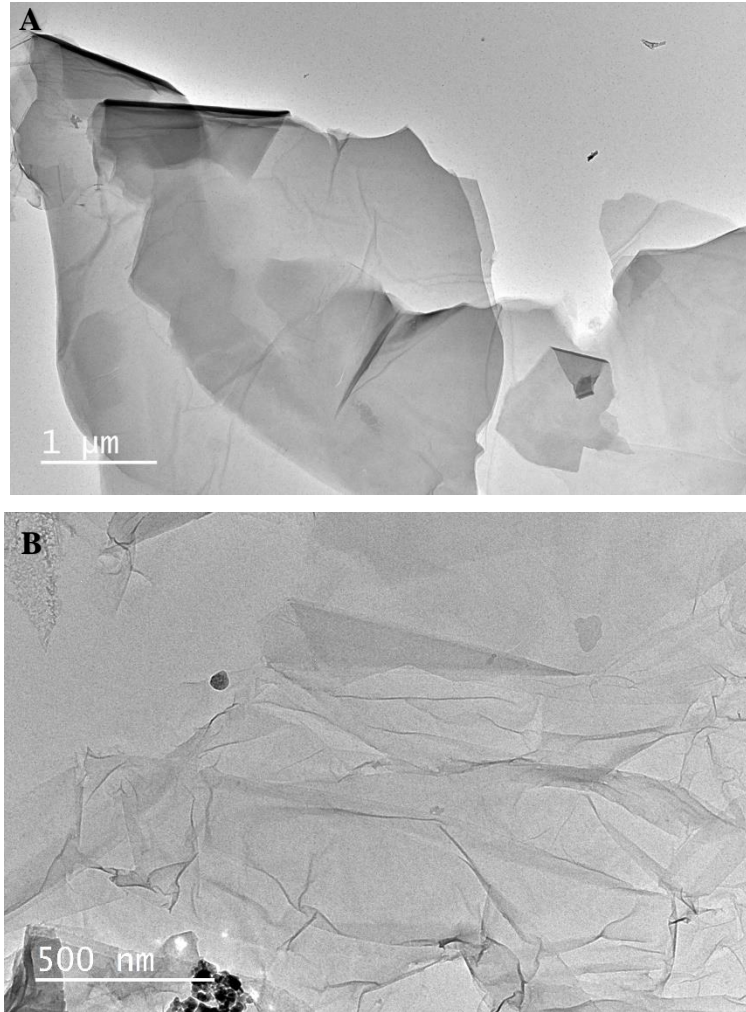


Şekil 3.1. 3 elektrotlu sistem.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

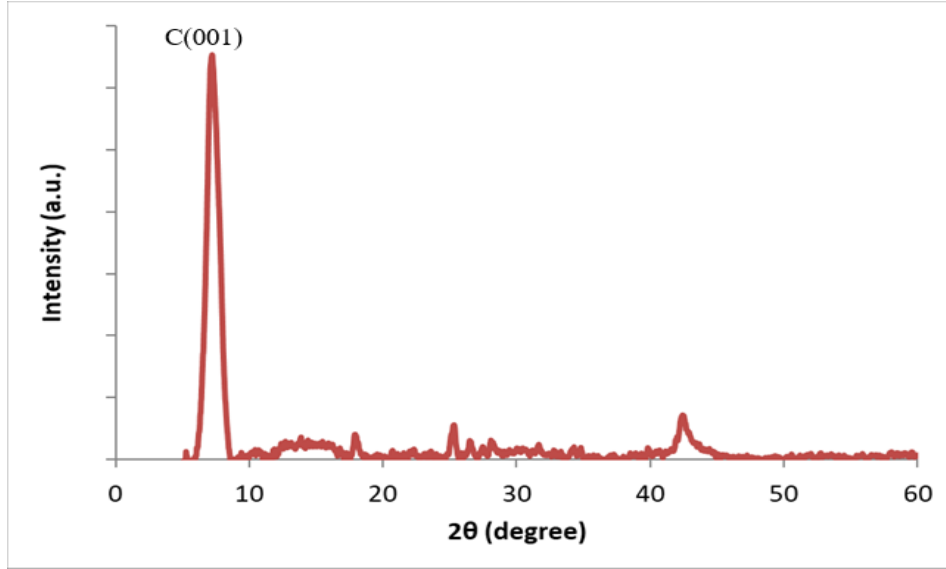
4.1. Hazırlanan Nanoyapıların Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonları

İlk olarak karşılaştırma numunesi elde edilmesi ve ayrıca sentez yönteminin başarısının tespit edilmesi amacıyla modifiye edilmemiş grafit tozları kullanılarak grafen oksit sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen TEM resimleri Şekil 4.1’ de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi boyutları 3-5 μm olan grafen yaprakçıklarının varlığı açıkça görülmektedir. Bu da sentez işlemi sonrası grafen yapraklarının ve yapılarının başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermiştir.



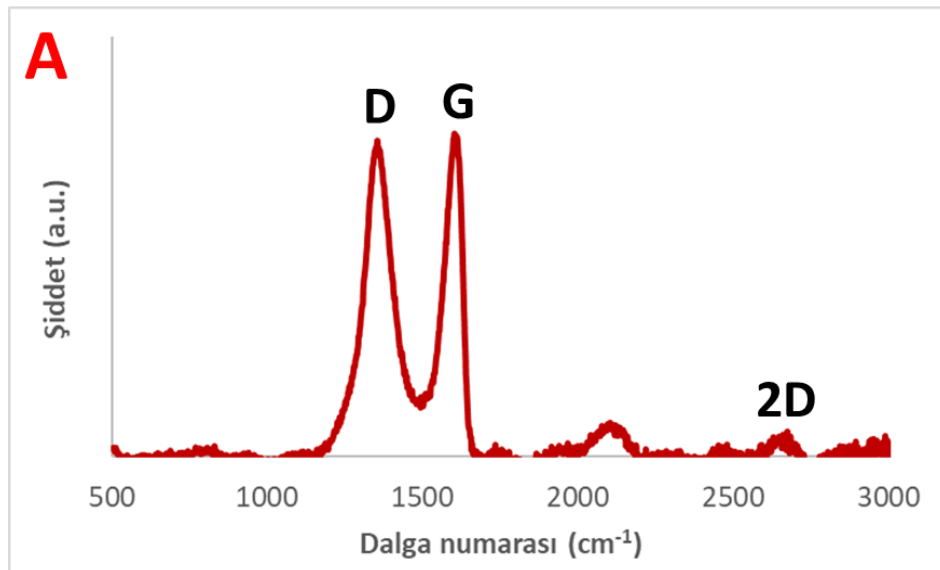
Şekil 4.1. Sentezlenen GO yapılarından elde edilen TEM resimleri. A) 1 μm B) 500 nm.

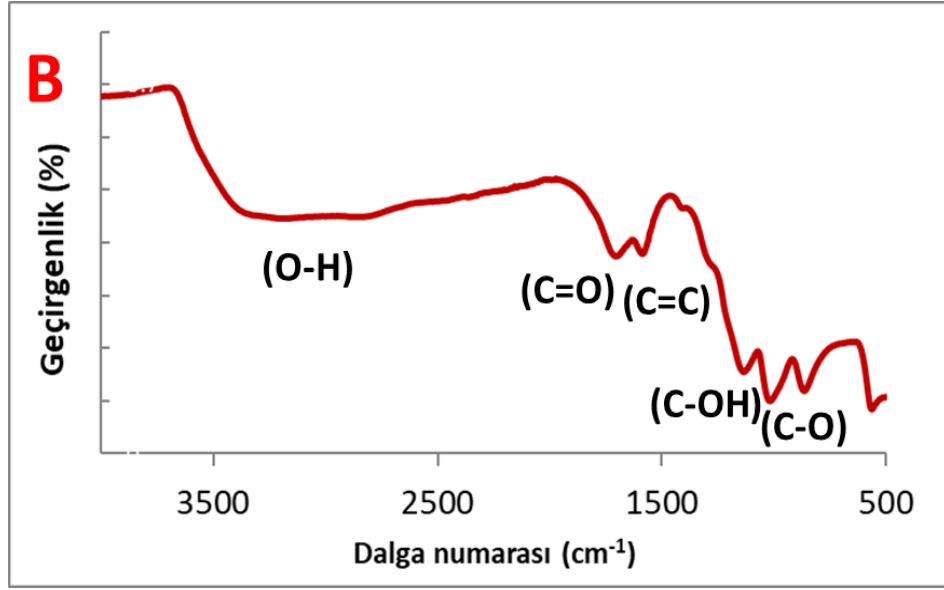
Sentezlenmiş olan grafen oksit yapılarının faz analizi X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi $2\theta=8^\circ$ ve 43° ’de ortaya çıkan pik grafen oksite aittir (Jabbar et al. 2017). Ayrıca $2\theta=8^\circ$ ’ye karşılık gelen düzlemler arası mesafe 1.2 nm’dir.



Şekil 4.2. Grafen oksit için elde edilmiş olan X- ışını kırınım.

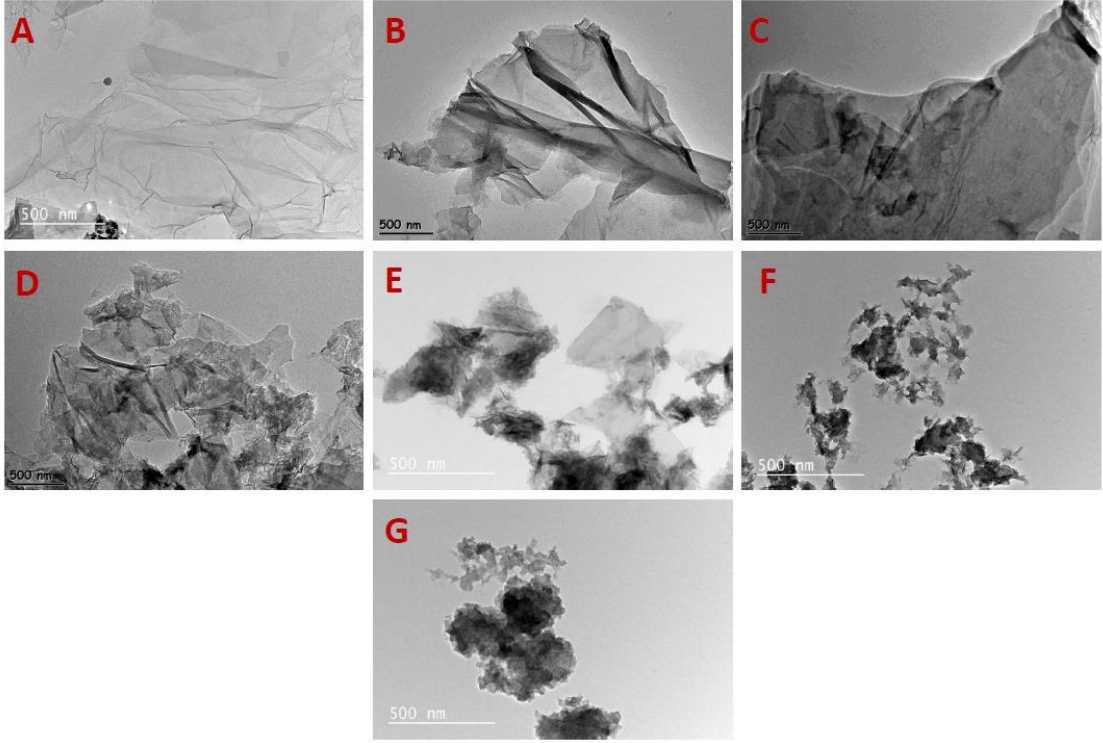
TEM ve XRD analizlerine ek olarak karbon bileşiklerinin araştırılmasında ideal bir yöntem olan, grafen oksit nanoyapılarının yapısal ve yüzeysel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Raman Spektroskopisi ve Fourier Dönüştürümlü Spektroskopisi (FTIR) yöntemleri kullanılmıştır. Sonuçlar şekil 4.3’de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre D ve G piklerinin varlığı ayrıca GO yapılarının yüksek kusur bulundukları açıkça görülmektedir. D piki 1338 cm^{-1} ve G piki 1571 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar grafen oksitin karakteristik özelliğidir (Mannan et al. 2018). FTIR sonuçlarında GO’ya ait O-H, C=O, C=C, C-OH, C-O pikleri görülmektedir (Drewniak et al. 2016).





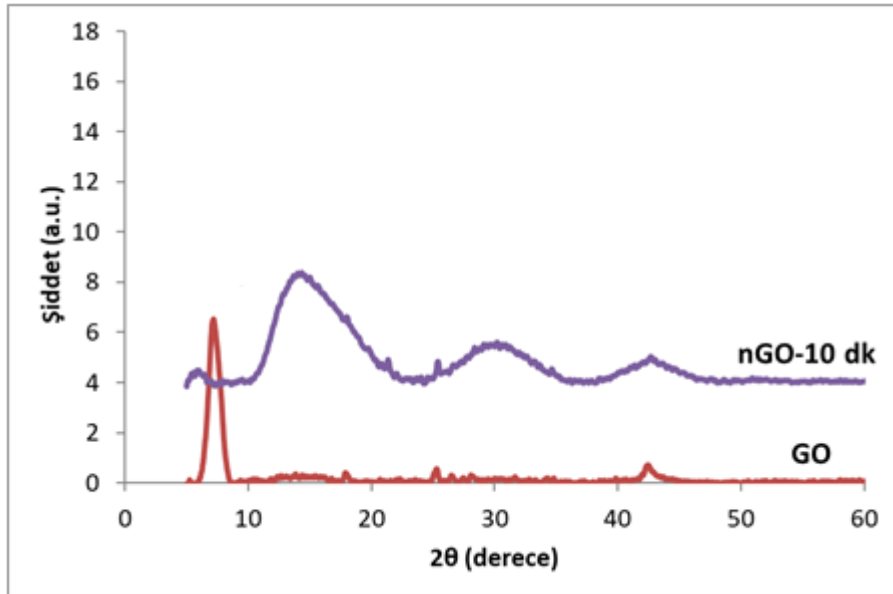
Şekil 4.3. Hazırlanmış GO' dan elde edilmiş A) Raman, B) FTIR sonuçları.

Yüksek enerjili bilyeli değirmen ile öğütülmüş grafit tozlarından Hummer's metodu kullanılarak elde edilmiş nanografen oksit (NGO) yapılarının boyutları öğütme sürelerine bağlı olarak değişiklik gösterdiği Şekil 4.4'de verilen TEM resimlerinde görülmektedir. 2.5, 5, 10, 15, 30 ve 60 dakika olmak üzere 6 farklı öğütme süresi kullanılmıştır. 2.5 ve 5 dk öğütme işleminden sonra grafen oksit yapısında önemli bir değişiklik görülmezken 10 dakika öğütme süresinde istenilen genişlikte 0.8-5.7 μ m yapraklar elde edilmiştir. 30 ve 60 dk öğütme süresinde elde edilen nanografen oksit yapısı artık iki boyutlu yapı yerine karbon nanoparçacıklarının elde edildiği gözlenmiştir. Esnek elektrotların geliştirilmesi için 10 dakika bilyeli değirmende öğütülmüş grafit tozlarından elde edilen nanografen oksit yapısı kullanılmıştır.



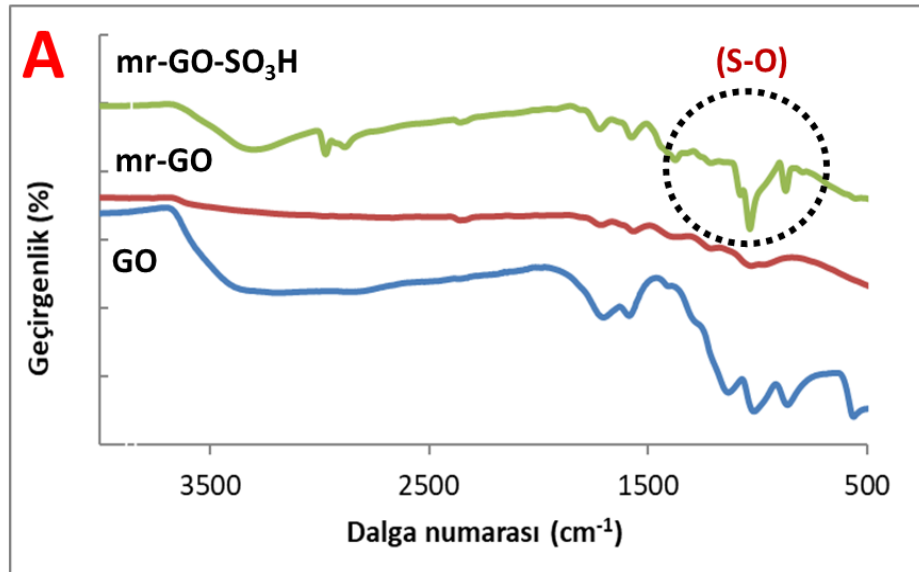
Şekil 4.4. A) grafit B-G) bilyeli değirmen ile boyutları küçültülmüş grafit tozlarından elde edilmiş grafen nano yapılarının TEM resimleri (B:2.5, C:5, D:10, E:15, F:30 ve G:60 dk öğütülmüş).

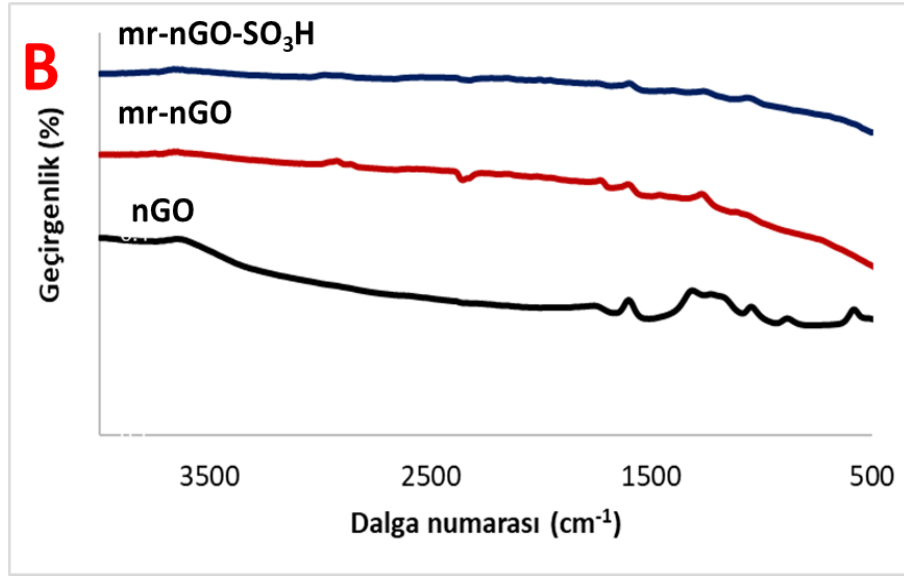
Elde edilen nano yapıların XRD analizi yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde GO’da sadece 7.3° ’de C (001) pikinin olduğu görülmüştür. Bilyeli değirmen ile öğütülmüş nanografen oksit yapısına bakıldığında ise yüzey oksit gruplarının GO’ya kıyasla daha az olduğu için ve grafen yaprakları arasındaki mesafe azaldığı için karbon (C) pikinde 14° civarında kayma görülmüştür. Sonuçlar şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. GO ve NGO yapıları için XRD sonuçları

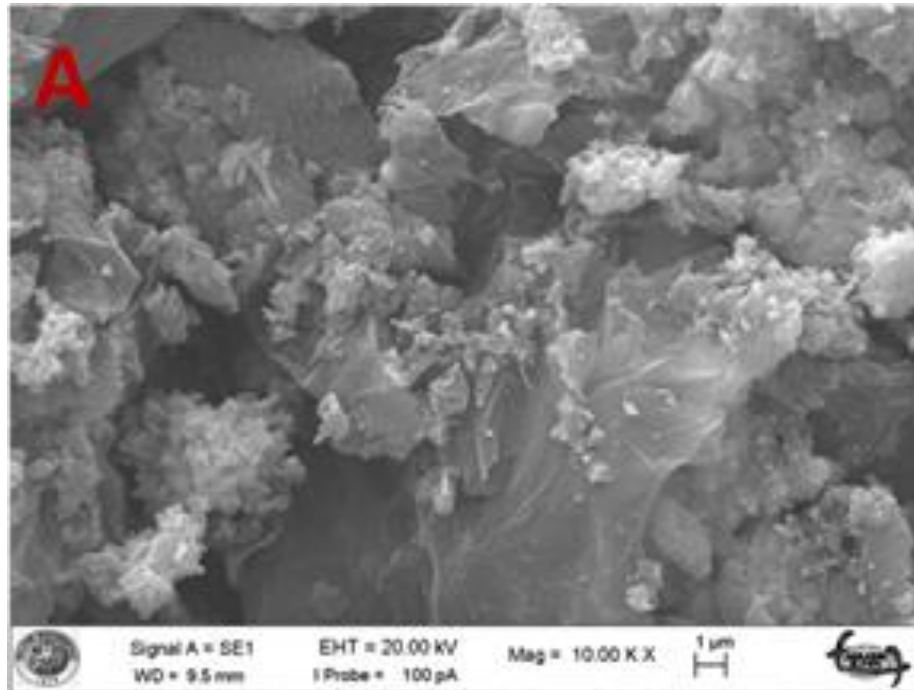
Grafen Oksit sentezi sonrasında ilk olarak glikoz ile ön indirgenmiş sonrasında sülfonatlama işlemi yapılmış grafen oksitte oluşan fonksiyonel gruplar FTIR yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar şekil 4.6'da verilmiştir. Ön indirgeme işlemi sonrasında GO kısmi indirgemeye uğramış ve hidroksil, ether bağları, C=O gruplarının varlığı azalmıştır. Böylece kısmi indirgenmiş GO (mrGO) yapıları elde edilmiştir. Elde edilmiş olan mrGO, sülfonatlama işlemine tabi tutulup mrGO-SO₃H yapısı elde edilmiştir. Şekilde 1186 ve 1126 cm⁻¹'de görülen pikler S-O gruplarının titreşiminden, 1005 cm⁻¹'de görülen FTIR piki de fenil gruplarından kaynaklanmaktadır (Lu et al. 2017). Nanografen oksit yapısında fonksiyonelleştirilmesi sonucunda elde edilen FTIR sonucunda ön indirgeme sonrasında GO yapısında olduğu gibi yüzey oksit ve hidroksil gruplarının azaldığı görülmüştür (Lu et al. 2017). Sülfonatlama işlemi sonrasında FTIR pikinde gözle görülür bir fark elde edilmemiştir. Bunun sebebi; GO'nun yüzeyde bulunan oksit ve hidroksil gruplarının miktarının diğerlerine göre çok daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

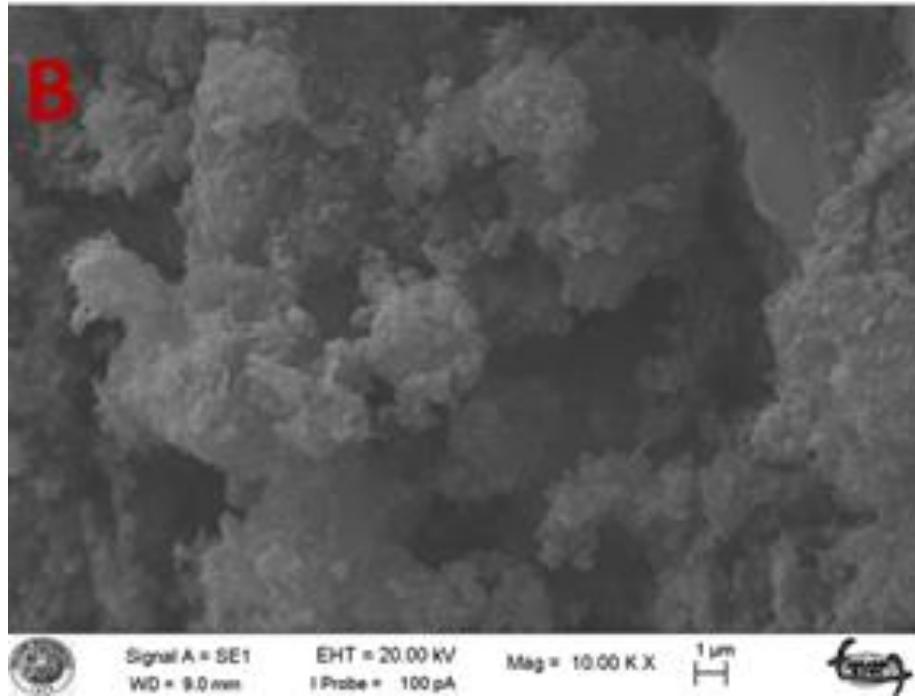




Şekil 4.6. Sülfonatlanmış grafen oksitin FTIR sonuçları A) GO B) NGO.

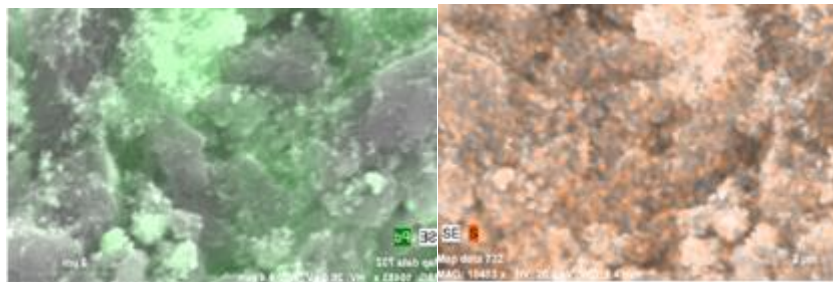
Sülfonatlanmış numune daha sonra Pd ile modifiye edilmiştir. Elde edilen nanokarbon 3 boyutlu yüzey topoğrafisi özellikleri şekil 4.7’de SEM resimlerinde görülmektedir. Görüldüğü gibi modifiye edilmiş nanografen yapısı 3 boyutlu yüzey özellikleri sergilemektedir.





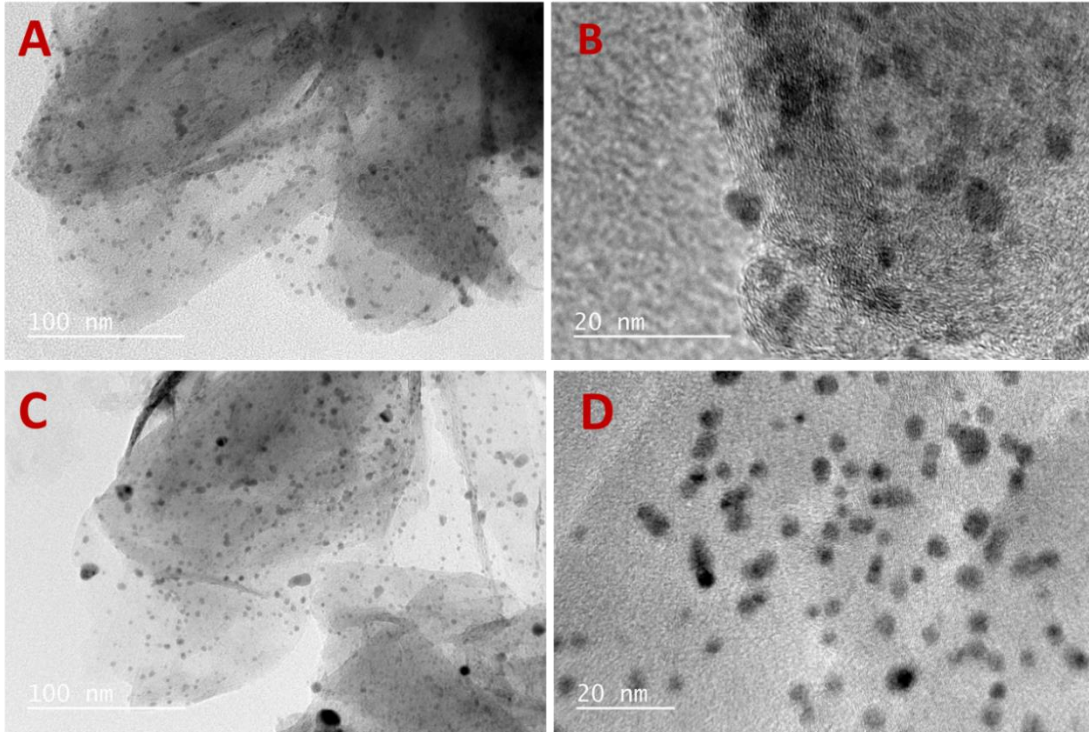
Şekil 4.7. SEM görüntüsü A) Pd- SO₃H -rGO B) Pd- SO₃H -rNGO.

Modifikasyon işlemlerinin homojenliklerinin belirlenmesi amacıyla EDS haritalama yöntemi kullanılmış sonuçlar şekil 4.8’de verilmiştir. EDS sonuçlarında yeşil renk ile gösterilen Pd elementini, turuncu ton ise S elementini temsil etmektedir. EDS sonuçlarına göre Pd ve S elementlerinin yüzeyde homojen dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir ve bu da sülfonatlama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermiştir.



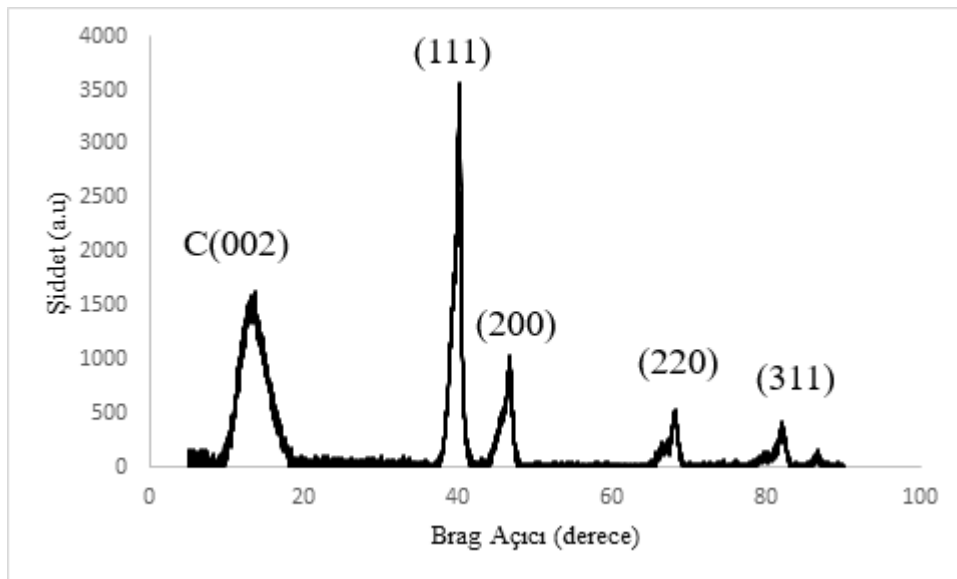
Şekil 4.8. EDS görüntüsü Pd-SO₃H-rNGO.

Pd çöktürülmüş numunelerde Pd nanoparçacıklarının dağılımı şekil 4.9’da TEM resimlerinde görülmektedir. Pd çöktürme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği TEM görüntülerinde görülmektedir. Pd parçacıklarının ortalama boyutlarının 10 nm’den küçük olduğu görülmektedir. Image J programı kullanılarak TEM resimlerinde görülen Pd nano parçacık boyutları ortalama değer olarak hesaplanmış ve yaklaşık olarak sırasıyla 4,6 nm olarak bulunmuştur.



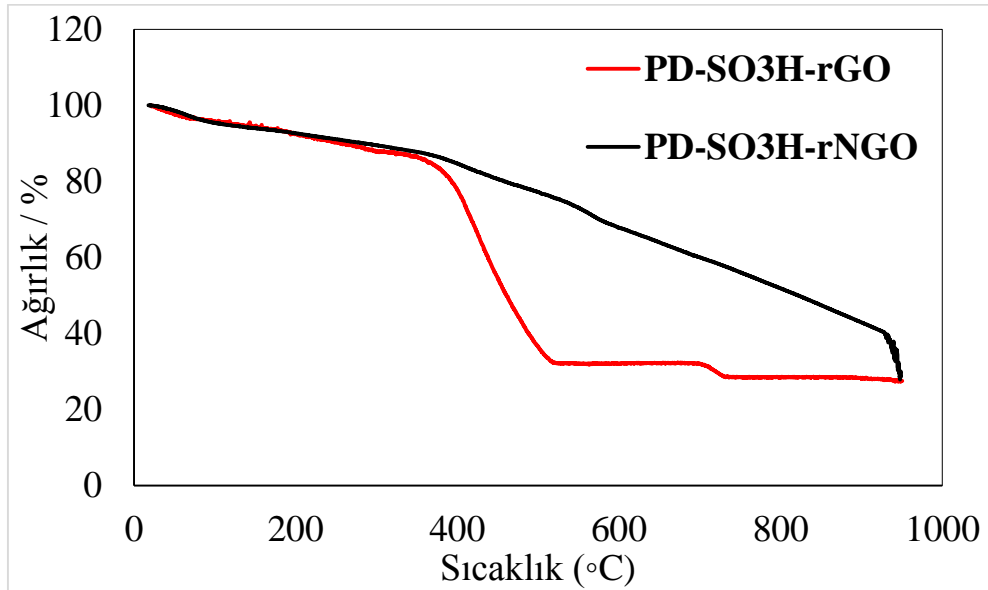
Şekil 4.9. Farklı büyütmelerde TEM resimleri A-B) Pd- SO₃H -rGO C-D) Pd- SO₃H -rNGO.

10 dakika boyunca öğütülmüş Pd/rNGO-SO₃H numunelerinin fazlarının belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen XRD sonuçları Şekil 4.10' da verilmektedir. Sonuçlara göre yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya sahip Pd nanoparçacıklarına ait karakteristik pikler görülmüştür. Bu piklerin 40.03, 45.78, 66.07 ve 80.17° olarak bulunmuştur.



Şekil 4.10. 10 dakika boyunca öğütülmüş Pd/rNGO-SO₃H numunesinin XRD sonuçları.

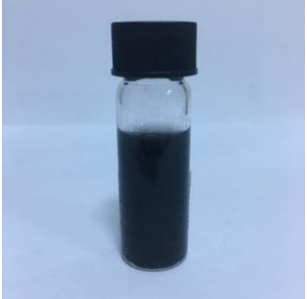
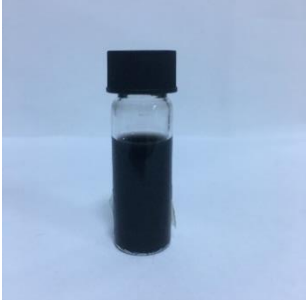
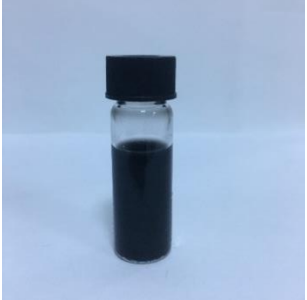
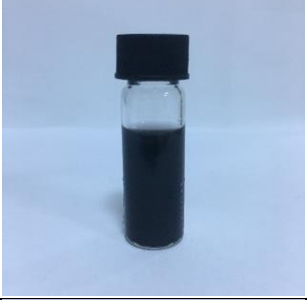
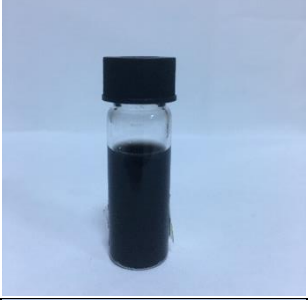


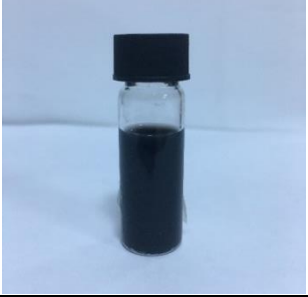
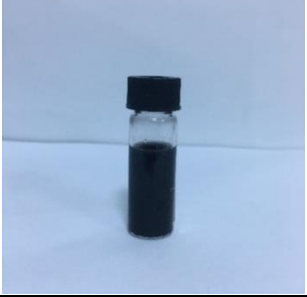
Grafen yapısını modifiye etmek için kullanılan Pd metal miktarını bulmak için TGA analizi yapılmıştır. TGA analizi için, oda sıcaklığında 900 °C' ye 10°/dk ısıtma hızıyla oksijen zengin ortamda ısıtılarak kütlede meydana gelen değişime bakılmıştır. Elde edilmiş olan TGA sonuçları şekil 4.11'de verilmektedir. Sonuçlara göre fiziksel ve kimyasal bağlı su moleküllerinin ve yüzey fonksiyonel gruplarının yanmasından kaynaklanan 400 °C'ye kadar numune kütlesi azalma göstermiştir. Pd/rGO-SO₃H için 900 °C'de toplam kütle %28 olarak hesaplanmıştır. 400 °C'den sonra meydana gelen kütle kaybının temel sebebi grafenin yanmasından kaynaklandığı için sistemde kalan metal faz oranı Pd %28'dir. 10 dakika boyunca öğütülmüş Pd/rNGO-SO₃H için ise TGA sonuçlarına bakıldığında 400 °C'ye kadar aynı eğilim gösterirken 400 °C'den sonra karbon yanmasından kaynaklanan kütle kaybı görülmüştür. 530 °C'de kütle kaybı duraksamış ve 930°C'ye kadar devam etmiştir. 1000 °C'nin üzerinde numune pota ile etkileşim göstermiştir. Bu numune için kalıntı miktarı %27,8 olarak hesaplanmıştır. Yani bu numune için Pd miktarı ağırlıkça %27,8'dir.





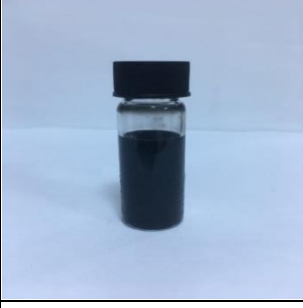
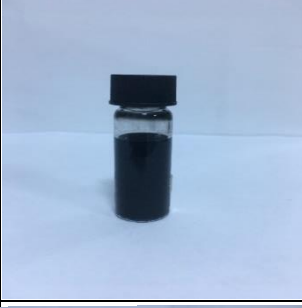

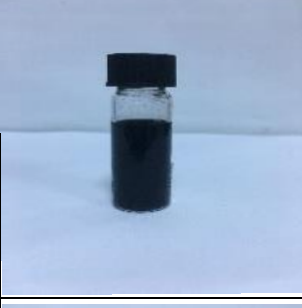
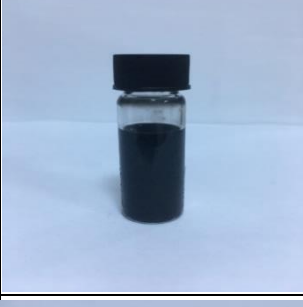



Şekil 4.11. Pd ile modifiye edilmiş numunelerden alınan TGA sonuçları.

Yazdırma işlemi için 2mg/mL konsantrasyonuna sahip, 10 dakika boyunca öğütülmüş Pd/rNGO-SO₃H mürekkep karışımının viskozite değeri 1.02 mPa.s olarak ölçülmüş ve mürekkep karışımının Newton davranışı sergilediği belirlenmiştir. Elde edilen bu değer suyun viskozite değerinden az da olsa yüksektir.

Tablo 4.1. 1mg/mL, 2mg/mL, 4mg/mL konsantrasyonlarına sahip 10 dakika boyunca öğütülmüş Pd/rNGO-SO₃H mürekkep karışımları için kararlılık resimleri.

Süre	1 mg/mL	2 mg/mL	4 mg/mL
0 dk sonra			
5 dk sonra			
1 saat sonra			

Tablo 4.2. 10mg/mL, 20mg/mL konsantrasyonlarına sahip Pd/rNGO-SO₃H mürekkep karışımları için kararlılık resimleri.

Süre	10 mg/mL	20 mg/mL
0 dk sonra		
5 dk sonra		
24 saat sonra		
72 saat sonra		
15. gün		

10 dakika boyunca öğütülmüş 1mg/mL, 2mg/mL ve 4mg/mL konsantrasyona sahip Pd/rNGO-SO₃H-esaslı mürekkep karışımlarının kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla mürekkeplerin zamana bağlı dijital resimleri çekilmiş, çökme durumları belirlenmiş ve sonuçlar tablo 4.1’de verilmiştir. Zamanla mürekkep karışımlarında çökme olup olmadığı belirlenmiştir. Mürekkeplerde herhangi bir çökme gözlemlenmemiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde yoğun konsantrasyonda mürekkepler hazırlanabileceği bulunmuş ve 20 mg/mL konsantrasyona sahip mürekkepler hazırlanmış 15 güne kadar çökme eğilimi göstermeden kararlı kaldığı gözlenmiştir. Tablo 4.2’de sonuçlar verilmektedir.

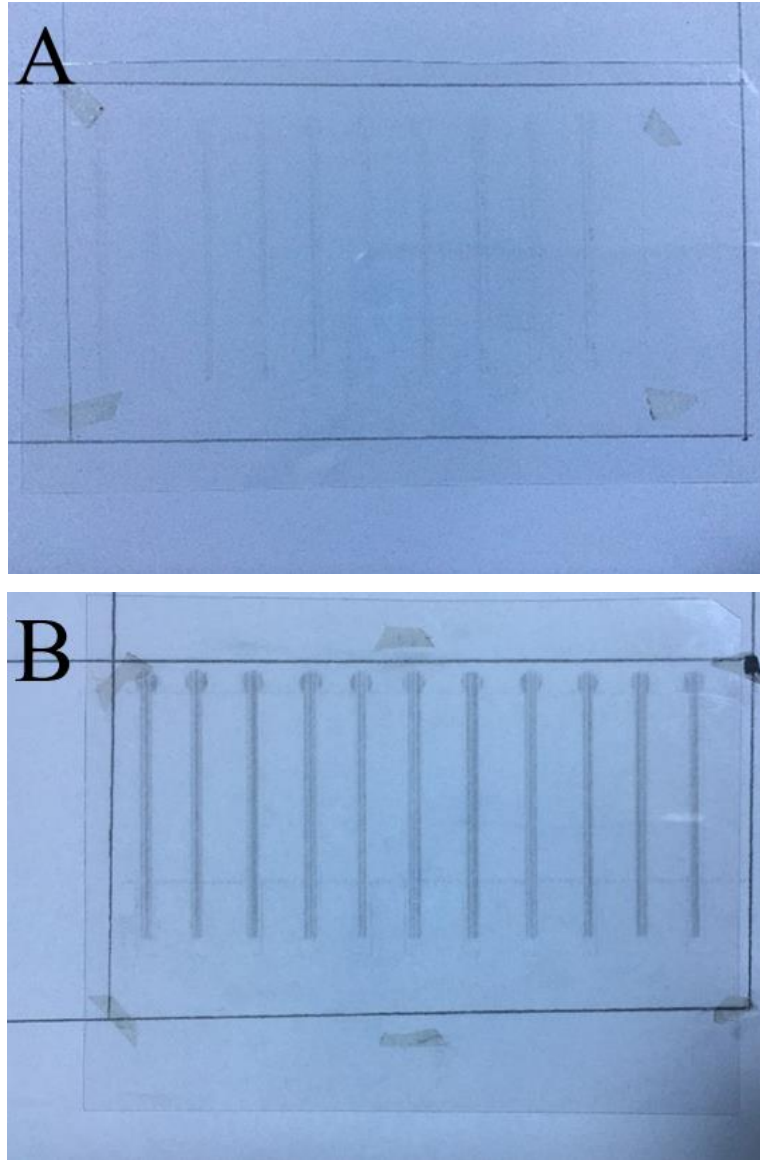
Tablo 4.3. 1mg/mL, 2mg/mL, 4mg/mL konsantrasyonlarına sahip Pd/rNGO-SO₃H mürekkep karışımları için DLS sonuçları.

ZAMAN	1 mg/mL	2 mg/mL	4 mg/mL
0 dk	-33,23 mV	Ölçüm alınmadı. İntensity zayıf. 1/10 oranında seyreltildi. Sonuç -18,02 mV	Ölçüm yok. İntensity zayıf. 1/2 oranında seyreltildi. Sonuç : -33,99 mV 1/3 oranında seyreltildi. Sonuç : -24,29 mV
4 saat	-36,70 mV	-40,81 mV	-44,90 mV

Mürekkep karışımlarının kararlılıklarını belirlemek amacıyla ayrıca dinamik ışık saçılımı metodu (DLS) yöntemi kullanılmıştır. 2 mg/mL ve 4 mg/mL konsantrasyonuna sahip mürekkepler kullanılmıştır. Elde edilen değerler tablo 4.3’ de verilmektedir. Zeta potansiyel değerinin -30/+30 mV’den yüksek olması beklenmektedir. Pd/rNGO-SO₃H ile hazırlanan mürekkep karışımlarında parçacık yoğunluğundan kaynaklanan ölçüm hataları ile karşılaşmıştır. Daha yoğun konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarına seyreltme yapılmadan ölçüm alınamamıştır. Bu sebepten dolayı seyreltme yapılarak ölçümler alınmıştır. 4 saat sonunda elde edilmiş potansiyel değeri bu karışımın kararlı olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar tablo 4.1’de verilen sonuçlar ile tutarlıdır.

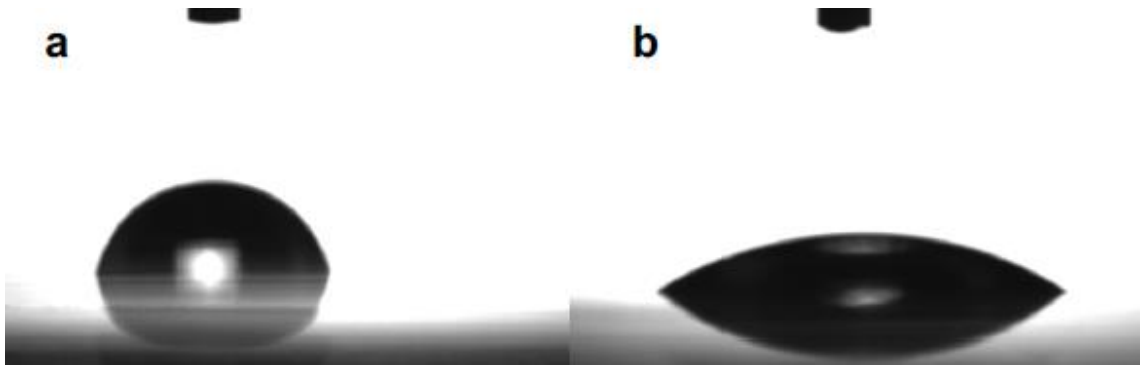
Yazdırılacak olan mürekkep sıvısının ve yazdırılacak olan altlık malzemesinin yüzey gerilimi ve enerjileri birbiri ile uyumlu olmalıdır. Islatma açısı yüksek olduğu durumlarda istenilen homojenlikte yazdırma tabakası elde edilememektedir. Pd/rNGO-SO₃H için yüzey gerilimi değeri $71,8 \pm 0,2$ olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuç saf suya oldukça yakındır. Bunun nedeni mürekkep yoğunluğunun düşük olması (1mg/mL)

ve mürekkep içerisinde yüzey aktif malzemenin bulunmamasıdır. Yazdırma işlemi öncesinde PET esnek altlık malzemesi ultra saf su ve etanol ile yıkanmış 5 dakika etanol banyosu içerisinde ultrasonik karıştırıcıda temizlenmiştir. Kurumaya bırakılmıştır. PET altlık malzemesinin yüzeyi plazma temizleme işlemine tabi tutulmuş ve ıslatma açısı değişmiştir. Plazma işleminin hemen sonrasında yazdırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Plazma işlemi sonrasında mürekkep karışımının PET’i ıslatabilirliği arttığı için daha homojen yazdırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Plazma işleminin ardından PET altlık üzerine yapılan yazdırma işlemi ve plazma yapılmamış PET altlık üzerine doğrudan yazdırılan yazdırma işlemi arasındaki fark şekil 4.12’de verilmektedir.



Şekil 4.12. A) Plazma temizleme işlemi uygulanmamış PET yüzeyine uygulanan yazdırma işlemi B) Plazma temizleme işlemi uygulanmış PET yüzeyine uygulanan yazdırma işlemi.

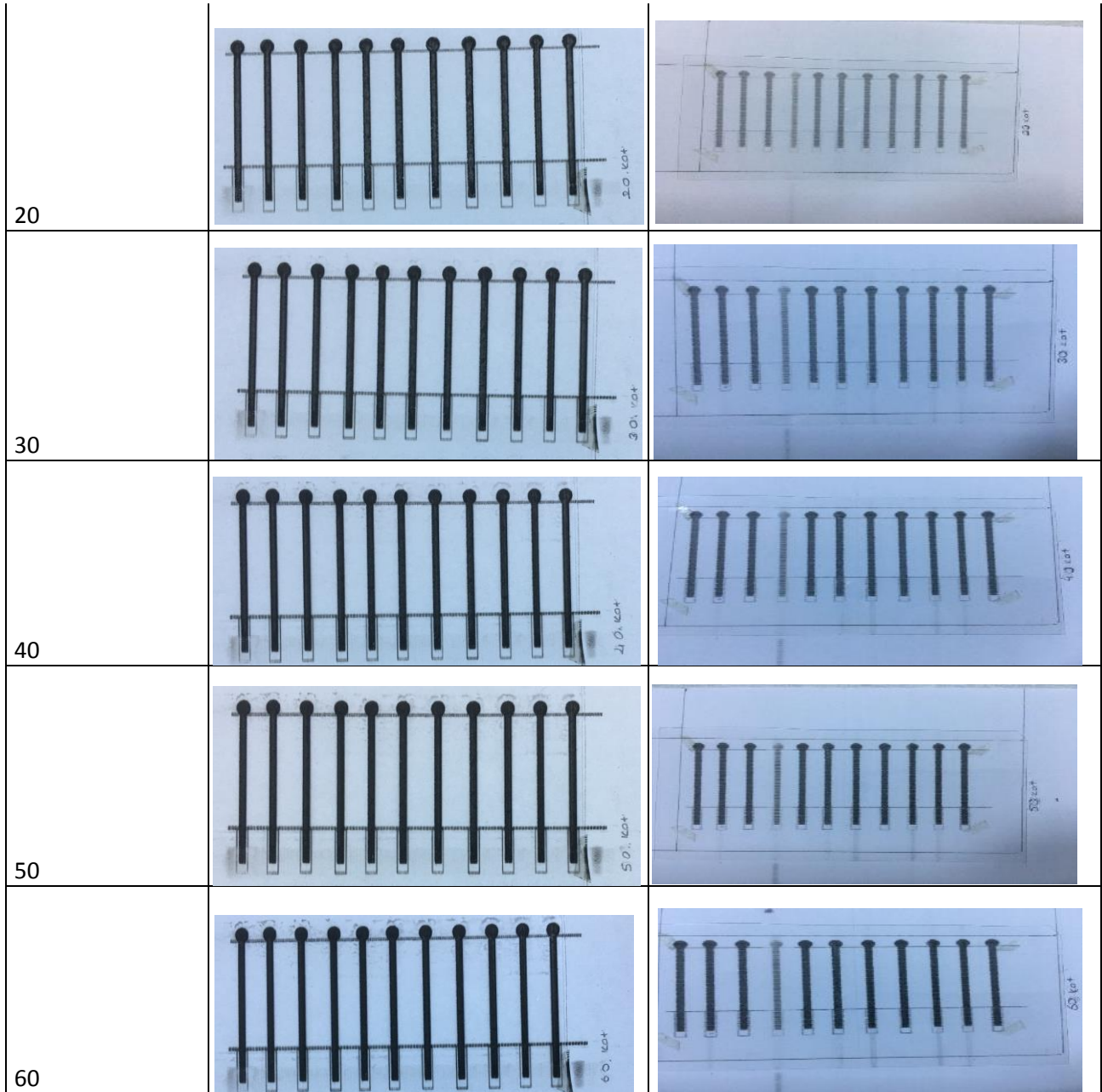
500 W'da yüzey temizleme işlemi yapıldığında kısa sürelerde temas açısı değerlerinde önemli düşüşler elde edilmesine rağmen daha uzun süreler ile temas açısını daha da düşürülebilmektedir. 500W yüksek olduğu için ısınma problemi ortaya çıkarak PET altlık malzemesinin yüzey özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Bu sebepten dolayı 100W güçte farklı temizleme süreleri kullanılmış ve elde edilen temas açısı değeri 10, 20, 30 ve 60 saniye temizleme süreleri kullanılmış sırasıyla $43,65 \pm 0,33$, $37,89 \pm 0,47$, $43,96 \pm 0,10$ ve $33,72 \pm 0,46$ derece olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre plazma gücü ve süresi 100W 60 saniye olarak belirlenmiştir. Yüzeyi plazma temizleme yöntemi ile temizlenmiş PET'den elde edilen temas açısı fotoğrafları şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Temas açısı ölçümleri : a) plazma yapılmamış b) plazma yapılmış PET yüzeyi.

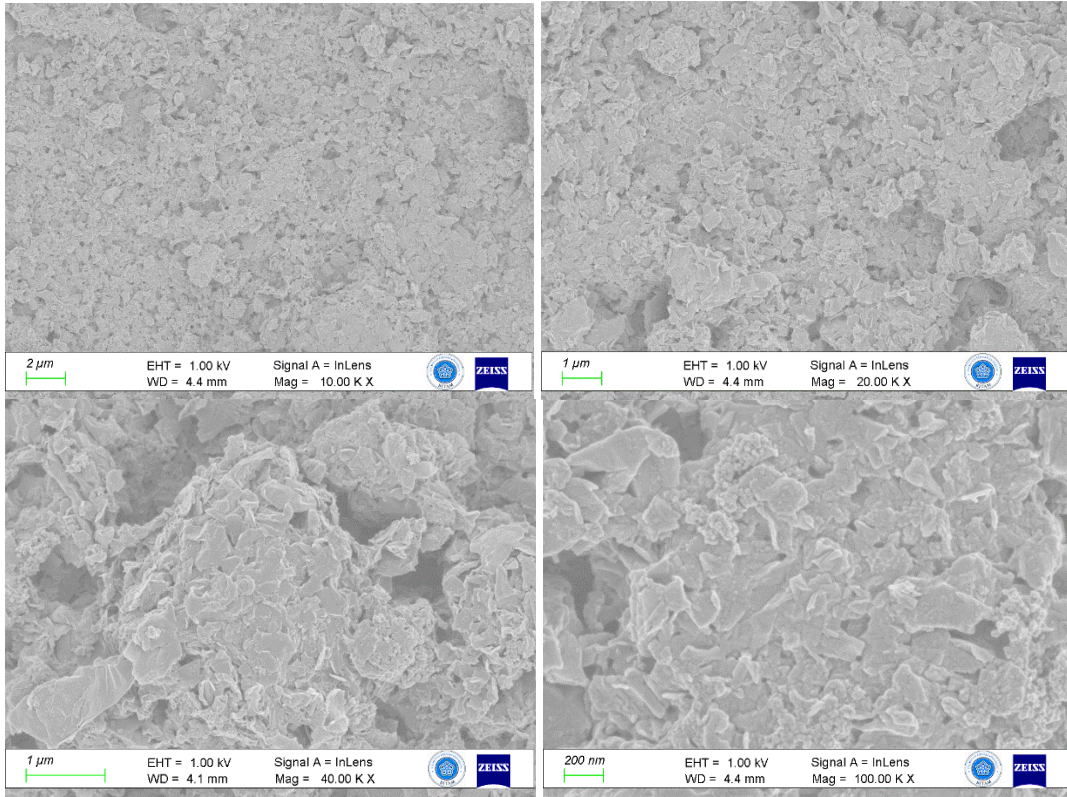
Tablo 4.4. SDS ilaveli ve ilavesiz 20 mg/mL konsantrasyonuna sahip 10 dakika boyunca öğütülmüş Pd/rNGO-SO₃H mürekkebin PET altlık üzerine yazdırma işlemi.

Yazdırma Sayısı	SDS ilaveli	SDS ilavesiz
1		
10		



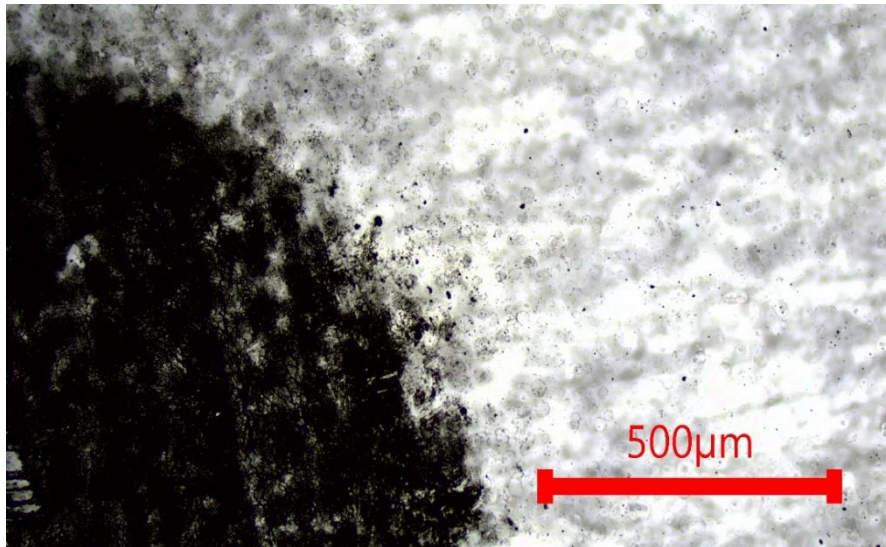
Esnek altlık PET üzerine yazdırma gerçekleştirilmiştir. 20 mg/mL konsantrasyonuna sahip Pd/rNGO-SO₃H esaslı mürekkep yazdırma esnasında kartuşta tıkanmalara sebep olmuştur. Bunun önüne geçmek amacıyla mürekkep karışımının içerisine sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenmiş 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. SDS ilavesi ile viskozitede önemli bir artış olmamıştır. Katkı maddesinin mümkün olduğunca az tutulmak istenmesinden ve fazla SDS miktarının misel oluşturmasından dolayı 0,5 mg/mL konsantrasyonunda SDS ilavesi yapılmıştır. SDS ilavesi ile daha homojen yazdırma elde edilmiştir. 20 mg/mL konsantrasyona sahip mürekkebin SDS ilaveli ve ilavesiz PET altlık üzerine yazdırma fotoğrafları tablo 4.4'de

verilmektedir. FE-SEM cihazı ile farklı büyütmelerde (10.00kx, 20.00kx, 40.00kx, 100.00kx) elde edilen elektrot yüzey görüntüleri Şekil 4.14'deki gibidir. Şekilde de görüldüğü gibi mürekkep PET esnek altlık üzerinde homojen olarak dağılmıştır.



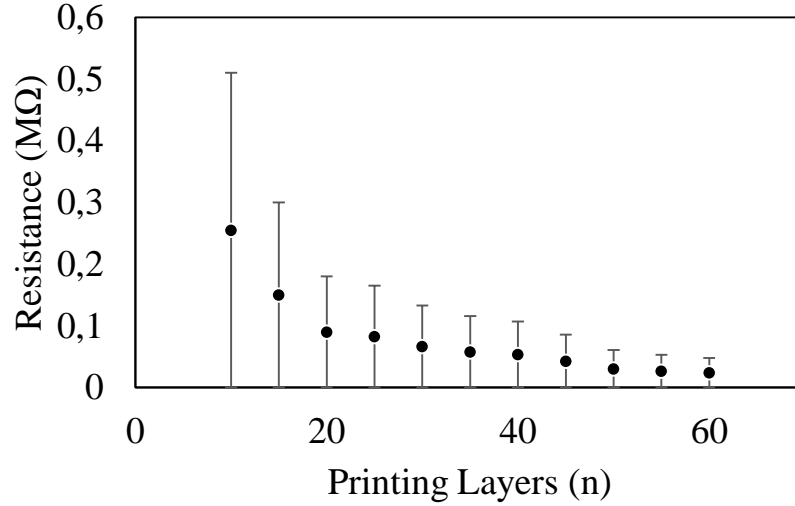
Şekil 4.14. Yazdırma işlemi sonucunda farklı büyütmelerde çekilmiş FE-SEM görüntüleri.

Yazdırmanın başarısını kanıtlamak amacıyla elektrotun merkez bölgesinin optik görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.14' de görüldüğü FE-SEM görüntüsünden alınan sonuçları kanıtlayarak homojen yazdırma işlemi gerçekleştirildiği görülmektedir.



Şekil 4.15. Optik mikroskop görüntüsü.

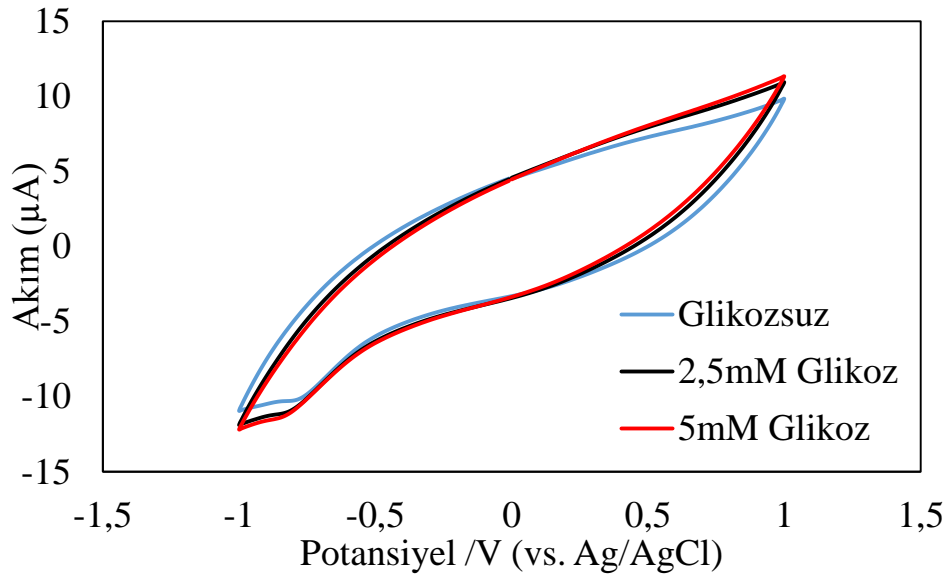
SDS ilavesi sonrasında 20 mg/mL konsantrasyona sahip mürekkebin 0 dakika ve 2 saat sonrasında ölçülen zeta değerleri sırasıyla -11,81 ve -4,68 elde edilmiştir. Yazdırma işleminde her 5 katta bir direnç ölçümleri yapılmıştır. 60 kat yazdırma sonunda 0,024 M Ω değerinde sabit aldığı görülmüştür. Sonuçlar şekil 4.16'da verilmektedir.



Şekil 4.16. Direnç ölçümleri.

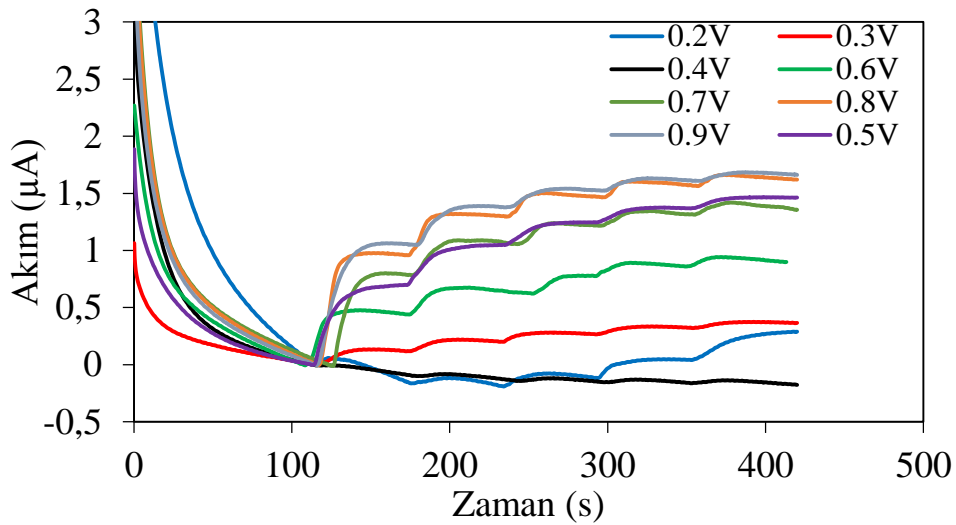
4.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Yazdırma sonunda elde edilen esnek elektrotların elektrokimyasal davranışını incelemek amacıyla 0,1 M NaOH içeren çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak glikoz varlığında ve yokluğunda, 100 mV/s tarama hızında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elektrolit çözeltisine glikoz ilavesi ile oksidasyon pik akımında artış gözlenmiştir elde edilen sonuçlar şekil 4.17'de verilmiştir.



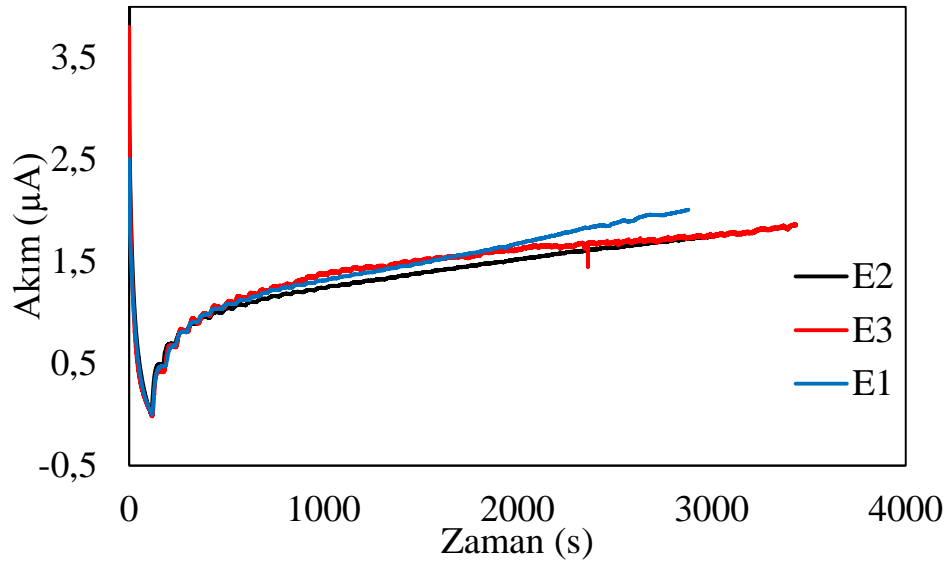
Şekil 4.17. Glikoz varlığında ve yokluğunda kaydedilen döngüsel voltammogramlar.

Optimum çalışma potansiyelini belirlemek amacıyla 0,2V ile 0,9V arasında değişen farklı potansiyel değerlerinde kronoamperometri yöntemi kullanılmıştır. Çözeltiye 100 saniye aralıklarla art arda 2 mM konsantrasyonunda glikoz ilavesi yapılarak karşılık gelen akım değerleri şekil 4.18’de verilmiştir. Glikoz ilavesi ile sensörün hızlı tepisinden kaynaklanan akım birkaç saniye içerisinde maksimum değerine ulaşmıştır. Bu durum yüksek elektro katalitik aktiviteyi göstermiştir. Olası herhangi girişim etkisini önlemek amacıyla yüksek potansiyel değeri tercih edilmemiş olup 0,4 V potansiyel değeri optimum çalışma potansiyeli olarak belirlenmiştir.

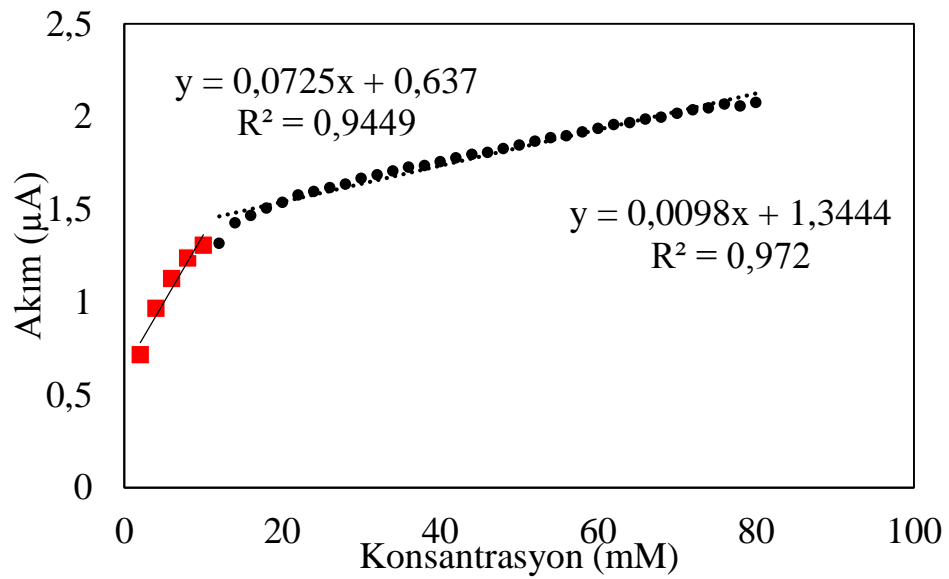
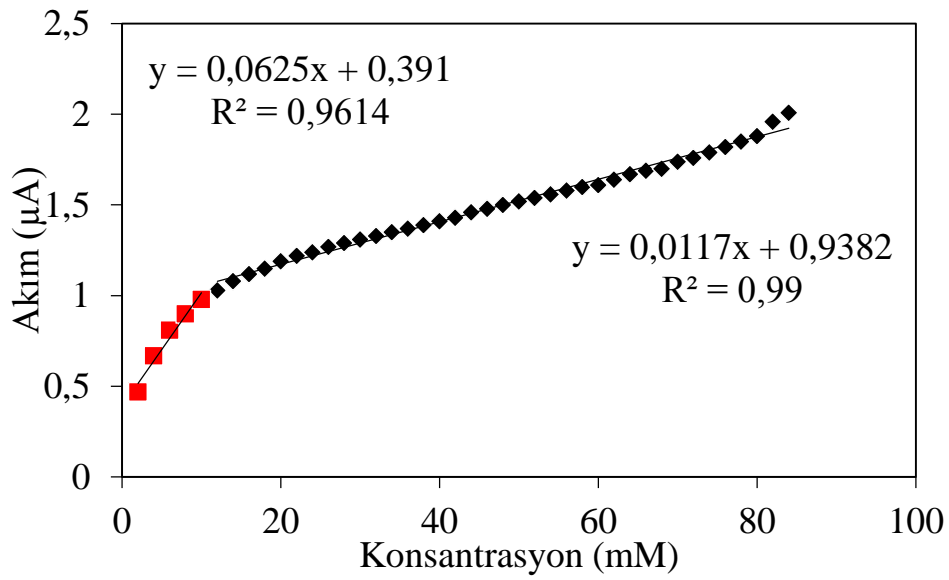


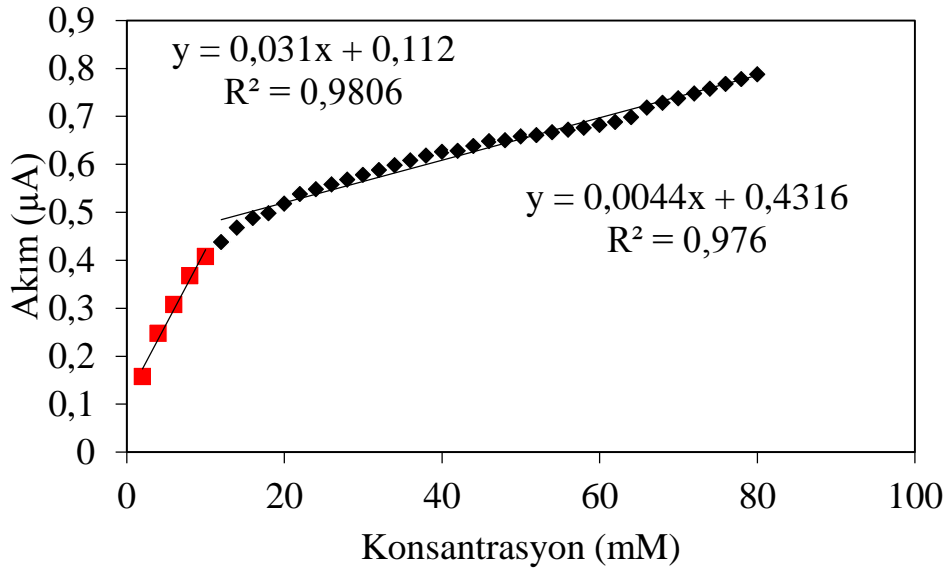
Şekil 4.18. Farklı potansiyel değerlerinde sensörlerin analitik performansı.

Sensörün elektrokimyasal performansını belirlemek amacıyla belirlenen 0,4 V potansiyel değerinde sabit karıştırma altında 100 saniye aralıklarla art arda 2 mM konsantrasyonuna sahip glikoz eklenip I-t eğrileri elde edilmiştir. 3 farklı esnek elektrot ile ölçümler gerçekleştirilmiş akım zaman grafiği elde edilmiştir. Sensörlerin tekrarlanabilirliği kanıtlanmıştır. I-t eğrilerinden elde edilen akım konsantrasyon grafiği şekil 4.20’de verilmektedir. Elde edilen sonuca göre kalibrasyon eğrisinde sensörlerin artan glikoz miktarıyla 2mM ile 80mM arasında doğrusal olarak arttığı 80 mM dan sonra doğrusallıktan çıktığı görülmektedir. $0,1128 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($n=3$) sensörler yüksek bir hassasiyet göstermiştir. Teorik algılama sınırı (LOD, $s/S:3$) 1,03 mM olarak hesaplanmıştır.



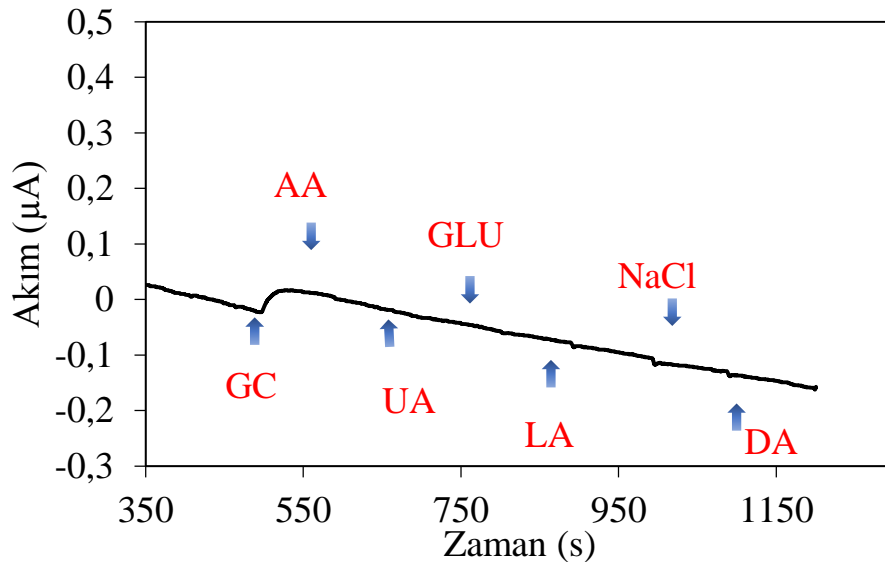
Şekil 4.19. 3 farklı esnek elektrottan elde edilmiş akım zaman grafiği.





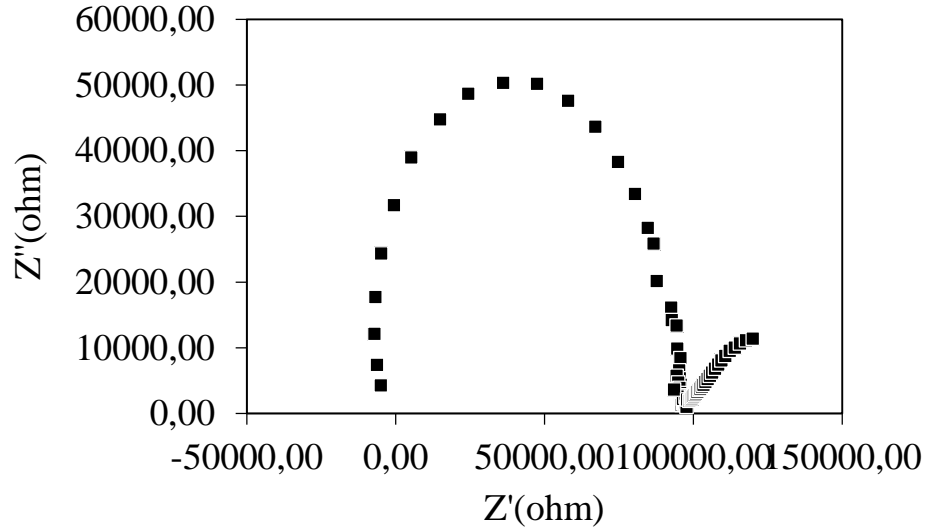
Şekil 4.20. 3 farklı esnek elektrottan elde edilmiş kalibrasyon eğrileri.

Sensörlerin seçiciliği, gerçek örneklerde bulunan ortak interferantlara maruz bırakılarak incelenmiştir. Sensör yüzeyinin glikoz, askorbik asit (AA), ürik asit (UA), glutasyon (GLU), laktik asit (LA), NaCl, dopamin (DA) gibi interferantlara maruz bırakılmış ve sensörün kronoamperometrik tepkisi şekil 4.21’de verilmiştir. Sensörlerin hedef analite karşı yüksek tepki gösterdiği ve maruz bırakılan interferantlara karşı düşük bir savunmasızlığa sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.21. İnterferantlara karşı sensörün elektrokimyasal tepkisi.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deneyleri, 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ içeren 0,1 M KCl çözeltisi elektrolit olarak kullanılarak ölçümler yapıldı. Nyquist grafiklerinin yarım daire kısmının elektron sınırlı işlemi temsil ettiği bilinmektedir. 1000000Hz'den 0,001'e değiştirilen frekans aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir ve elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.22'de verilmektedir.



Şekil 4.22. Nyquist eğrileri.

Glikoz tespiti için hazırlanan esnek elektrotun fizibilitesini incelemek amacıyla insan serumu kullanılmıştır. Buna göre, 500 μL insan serumu doğrudan 0.1 M NaOH içerisine düşürülerek sürekli karıştırma ile +0,4 V' de akım tepkisi kaydedilmiş geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Deney 3 kez tekrarlanmıştır. Sonuç olarak, sensörün geri kazanım değerleri %107 ile %109 arasında olduğu bulunmuş ($n=3$) ve sensörün gerçek insan kan serumunda glikoz tespiti için güvenilir olduğu tespit edilmiştir. Analitik yanıtın tekrarlanabilirliği, duyarlılık değerleri karşılaştırılarak belirlenmiş ve %3,5'lik bir RSD ($n =3$) elde edilmiştir. Sensörlerin depolama stabilitesini değerlendirmek için, sensörlerin 2 mM gikoza karşı analitik tepkisi belirli zaman aralıklarında ölçüldü ve 33 gün boyunca sensörlerin analitik yanıtında %10,63 değişim görülerek önemli bir bozulma gözlenmemiştir ve sensörlerin iyi bir depolama stabilitesi olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.5. Mürekkep püskürtmeli baskılı glikoz sensörlerinin analitik performansının karşılaştırılması.

Sensör	Metot	Teorik Algılama Sınırı (LOD)	Doğrusal Aralık	Referans
AuNP	Amperometri	0,1 mM	0-5 mM	(Määttänen et al. 2013)
AuNP	Döngüsel Voltametri	2,99 μ M	0,003-0,7 mM	(Zea et al. 2019)
CuO-NPs/Ag	Amperometri	0,3 μ M	0,1-15 mM	(Bhat et al. 2018)
Nafion/CuO/ μ Ps/Au	Amperometri	2,99 μ M	0,003-0,7 mM	(Romeo et al. 2018)
Pd/rNGO-SO ₃ H	Amperometri	1,03 mM	2-80 mM	Bu tez çalışması

Tablo 4.5’de literatürde yapılan mürekkep püskürtmeli baskı yöntemi ile elde edilmiş glikoz sensörlerinin analitik yanıtı yapılan tez çalışması ile kıyaslanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda en fazla 15 mM konsantrasyona sahip glikoz tespit edilebilirken, yapılmış olan bu tez çalışmasında ise 80 mM konsantrasyona kadar glikoz tespiti yapılabilmekte ve böylece sensörün çok geniş bir doğrusal aralık sergilediği görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında Hummers yöntemi kullanılarak grafitten nanografen oksit eldesi sağlanmıştır. Ardından grafen oksit yüzeyine ön indirgeme işlemi yapılmıştır. Karbon esaslı malzemenin yüzeyi sülfonat (-SO₃H) grupları ile modifiye edilerek mürekkep karışımının homojenliğini ve dağıtılabilirliğini arttırılmıştır. Ayrıca yüzeye kimyasal indirgeme yöntemi ile Pd nanoparçacıkları çöktürerek yüksek elektrokimyasal aktivite elde edilmiştir. Literatüre göre daha homojen, daha yoğun olan 20 mg/mL konsantrasyonuna sahip mürekkep oranı tercih edilmiştir. Hazırlanan nano yapılar ve mürekkep karışımları fiziksel ve kimyasal karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan yenilikçi mürekkep karışımı PET esnek altlık üzerine yazdırılarak glikoz tayininde kullanılmak amacıyla esnek elektrot/sensör üretimi gerçekleştirilmiştir. Sensörlerin 3 elektrotlu elektrokimya düzeneği ile elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sensörler literatüre kıyasla oldukça geniş 2mM-80 mM arasında doğrusal aralık göstermiştir. Gerçek numune deneyleri ile, sensörlerin güvenilirliğini gösteren iyi geri kazanım değerleri gösterdi. Tüm sonuçlar dikkate alındığında, ucuz, kolay elde edilebilir, yenilikçi, esnek ve yüksek performansa sahip elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir.

5.2 Öneriler

Gerçekleştirilen bu tez çalışması, literatüre göre daha yoğun ve mürekkep karışımlarının hazırlanmasını, bu karışımların mürekkep püskürtme yöntemi ile esnek altlıklar üzerine yazdırılmasını amaçlamıştır. Esnek elektrotların mürekkep püskürtme yöntemi ile hazırlanması işleminde mürekkep yoğunluğu ve kararlılığı büyük önem taşımaktadır. Yazdırma işlemi sırasında viskozite, mürekkep sıvısının yüzey enerjisi ve altlık malzemesinin yüzey enerjisi dikkatli bir şekilde ayarlanmalı ve yüzey enerjisi ve geriliminin birbiri ile uyumlu olması gerekmektedir. Ayrıca yazdırılacak mürekkep karışımında bulanabilecek mikron boyutundaki malzemeler yazıcının tıkanmasına ve yazdırma işleminin veriminin düşmesine neden olabileceğinden mürekkep formülasyonu dikkatli bir şekilde seçilmelidir.

6. KAYNAKLAR

- An, Byeong Wan et al. 2015. "Direct Printing of Reduced Graphene Oxide on Planar or Highly Curved Surfaces with High Resolutions Using Electrohydrodynamics." *Small* 11(19): 2263–68.
- Asy'ari, H. 2015. "Askorbik Asit (C Vitamini) Ve Ürik Asit Tayini İçin Poli(Glioksalbis(2-Hidroksianil) Temelli Elektrokimyasal Sensör Geliştirilmesi." 151(september 2016): 10–17.
- Bhat, Kiesar Sideeq, Rafiq Ahmad, Jin Young Yoo, and Yoon Bong Hahn. 2018. "Fully Nozzle-Jet Printed Non-Enzymatic Electrode for Biosensing Application." *Journal of Colloid and Interface Science* 512: 480–88.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.088>.
- Brodie, B.c. 1860. "On the Atomic Weight of Graphite." *Proceedings of the Royal Society of London* 10: 11–12.
- Bulut, Y. 2011. "Biyosensörlerin Tanımı ve Biyosensörlere Genel Bakış." *IEEE Communications Surveys and Tutorials* (May): 16–18.
- Buse, Beyhan, and Lokman Uzun. 2018. "Developing Of Molecularly Imprinted Electrochemical Sensor For Selective Paraben Detection."
- Colombet, D. 2011. "Production Of Graphene Based Materials And Their Potential Applications." *These*: 0–151.
- Das, Suprem R. et al. 2016. "3D Nanostructured Inkjet Printed Graphene: Via UV-Pulsed Laser Irradiation Enables Paper-Based Electronics and Electrochemical Devices." *Nanoscale* 8(35): 15870–79.
- Dogan, Ozturk Hulya. 2014. "Grafen Ve Metal- GrafenKompozitSentezi."
- Drewniak, Sabina et al. 2016. "Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors." *Sensors (Switzerland)* 16(1).
- Erdem, Kadriye Arzum. 2000. "İlaç ve DNA (Biyo)Sensörlerin Tasarımı ve Uygulamaları." *Thesis*: 123.
- Fasina, A. S. et al. 2015. "Bazı Hastalıkların Erken Teşhisi İçin Yeni Biyoalgılama Sistemlerinin Geliştirilmesi." *International Journal of Soil Science* 10(1): 1–14.
<http://dx.doi.org/10.3923/ijss.2016.1.8%0Ahttp://dx.doi.org/10.3923/ijss.2015.142.152>.
- Finn, David J. et al. 2014. "Inkjet Deposition of Liquid-Exfoliated Graphene and MoS₂ Nanosheets for Printed Device Applications." *Journal of Materials Chemistry C* 2(5): 925–32.
- Gao, Zhiqiang et al. 2005. "A Disposable Glucose Biosensor Based on Diffusional Mediator Dispersed in Nanoparticulate Membrane on Screen-Printed Carbon Electrode." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 111–112(SUPPL.): 339–46.
- Gereadr, Manju, Ashab Choubey, and B.D Malhotra. 2001. "Review: Application of Conducting Polymer to Biosensors." *Biosensors & Bioelectronics* 17: 345–359.
- Hummers, William S., and Richard E. Offeman. 1958. "Preparation of Graphitic Oxide." *Journal of the American Chemical Society* 80(6): 1339.
- Jabbar, Abdul et al. 2017. "Electrochemical Deposition of Nickel Graphene Composite Coatings Effect of Deposition Temperature on Its Surface Morphology and Corrosion Resistance." *RSC Advances* 7(49): 31100–109.
<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA28755G>.
- Jariwala, Deep, Anchal Srivastava, and Pulickel M. Ajayan. 2011. "Graphene Synthesis and Band Gap Opening." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11(8):

- 6621–41.
- Kamysny, Alexander, and Shlomo Magdassi. 2014. “Conductive Nanomaterials for Printed Electronics.” *Small* 10(17): 3515–35.
- Kosynkin, Dmitry V. et al. 2009. “Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons.” *Nature* 458(7240): 872–76.
- Li, Jiantong et al. 2013. “Efficient Inkjet Printing of Graphene.” *Advanced Materials* 25(29): 3985–92.
- Li, Peiwen et al. 2018. “Preparation of Graphene Oxide-Based Ink for Inkjet Printing.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 18(1): 713–18.
- Li Yanbin. 2006. “Hardware, in CIGR Handbook of Agricultural Engineering Information Technology.” *Handbook of Agricultural Engineering Information Technology* VI: 52–93.
- Lindqvist, Ulf et al. 2003. “Innovations in Ink-Jet Technology.” *VTT information technology, Finland*: 15.
- Lu, Yang et al. 2017. “Sulfonic Groups Originated Dual-Functional Interlayer for High Performance Lithium-Sulfur Battery.” *ACS Applied Materials and Interfaces* 9(17): 14878–88.
- Lv, Huiying et al. 2018. “Grafitten Sentezlenen Grafen Oksit Üzerinden Grafen İplik Eldesi Ve Karakterizasyonu.” *IEEE Communications Surveys and Tutorials* 15(4): 2046–69.
- Lyu, Honghong et al. 2017. “Ball-Milled Carbon Nanomaterials for Energy and Environmental Applications.” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 5(11): 9568–85.
- Määttänen, Anni et al. 2013. “A Low-Cost Paper-Based Inkjet-Printed Platform for Electrochemical Analyses.” *Sensors and Actuators, B: Chemical* 177: 153–62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.113>.
- Majee, Subimal, Man Song, Shi Li Zhang, and Zhi Bin Zhang. 2016. “Scalable Inkjet Printing of Shear-Exfoliated Graphene Transparent Conductive Films.” *Carbon* 102: 51–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.013>.
- Man, Dani. 2011. “Mürekkep Püskürtmeli Baskı Sistemlerinde Solvent Bazlı Ve Uv Bazlı Mürekkeplerin Tekstil Ve Branda Üzerine Yapılan Baskılarda Görüntü Kalitesine Etkisi.”
- Mannan, Md. Abdul et al. 2018. “Boron Doped Graphene Oxide: Synthesis and Application to Glucose Responsive Reactivity.” *Journal of Material Science & Engineering* 07(05).
- Novikov, D. S. 2007. “Elastic Scattering Theory and Transport in Graphene.” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 76(24): 1–17.
- Ozcan, Merve, Adem Basak, and Aytakin Uzunoglu. 2020. “Construction of High-Performance Amperometric Acetaminophen Sensors Using Zn/ZnO-Decorated Reduced Graphene Oxide Surfaces.” *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 9(9): 093003.
- Ozcan, Şeyma. 2015. “Kimyasal Yöntemlerle Grafen Ve Grafen Oksit Üretimi Ve Li-Hava Pil Uygulamaları.”
- Praet, Stephan F. et al. 2006. “Influence of Acute Exercise on Hyperglycemia in Insulin-Treated Type 2 Diabetes.” *Medicine and Science in Sports and Exercise* 38(12): 2037–44.
- Qin, Yiheng et al. 2016. “Inkjet-Printed Bifunctional Carbon Nanotubes for PH Sensing.” *Materials Letters* 176: 68–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.048>.
- Rao, C. N.R., A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj. 2009. “Graphene:

- The New Two-Dimensional Nanomaterial.” *Angewandte Chemie - International Edition* 48(42): 7752–77.
- Romeo, Agostino et al. 2018. “Inkjet Printed Flexible Non-Enzymatic Glucose Sensor for Tear Fluid Analysis.” *Applied Materials Today* 10: 133–41.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2017.12.016>.
- Sans, M Y A Anab, and Dali Osman. 2016. “Dopamin Tayini İçin Modifiye Yüzey Tasarımı Ve Elektrokimyasal Sensör Olarak İncelenmesi.”
- Şaşmaz, Merivan. 2015. “Grafen Katkılı Nanokompozit Malzemelerin Üretimi Ve Karakterizasyonu.”
- Seah, Choon Ming, Siang Piao Chai, and Abdul Rahman Mohamed. 2014. “Mechanisms of Graphene Growth by Chemical Vapour Deposition on Transition Metals.” *Carbon* 70: 1–21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.073>.
- Secor, Ethan B. et al. 2013. “Inkjet Printing of High Conductivity, Flexible Graphene Patterns.” *Journal of Physical Chemistry Letters* 4(8): 1347–51.
- . 2014. “Gravure Printing of Graphene for Large-Area Flexible Electronics.” *Advanced Materials* 26(26): 4533–38.
- Shin, Keun Young, Jin Yong Hong, and Jyongsik Jang. 2011. “Micropatterning of Graphene Sheets by Inkjet Printing and Its Wideband Dipole-Antenna Application.” *Advanced Materials* 23(18): 2113–18.
- Staudenmaier, L. 1899. “Verfahren Zur Darstellung Der Graphitsäure.” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 32(2): 1394–99.
- Tepeli, Yudum. 2015. “Kanser Hücreleri Belirlenmesine Yönelik Elektrokimyasal Yöntemlerin Ve Elektrokimyasal Platformların Geliştirilmesi.” 151: 10–17.
- Torrisi, Felice, and Jonathan N. Coleman. 2014. “Electrifying Inks with 2D Materials.” *Nature Nanotechnology* 9(10): 738–39.
- Tortorich, Ryan P., Hamed Shamkhalichenar, and Jin Woo Choi. 2018. “Inkjet-Printed and Paper-Based Electrochemical Sensors.” *Applied Sciences (Switzerland)* 8(2).
- Wang, Caiyun, Dan Li, Chee O. Too, and Gordon G. Wallace. 2009. “Electrochemical Properties of Graphene Paper Electrodes Used in Lithium Batteries.” *Chemistry of Materials* 21(13): 2604–6.
- Weiss, J. S., and Bauer E. Sumpio. 2006. “Review of Prevalence and Outcome of Vascular Disease in Patients with Diabetes Mellitus.” *European Journal of Vascular and Endovascular Surgery* 31(2): 143–50.
- Wu, Jianwei et al. 2015. “Inkjet-Printed Microelectrodes on PDMS as Biosensors for Functionalized Microfluidic Systems.” *Lab on a Chip* 15(3): 690–95.
<http://dx.doi.org/10.1039/C4LC01121J>.
- Zea, Miguel et al. 2019. “Enhanced Performance Stability of Iridium Oxide-Based PH Sensors Fabricated on Rough Inkjet-Printed Platinum.” *ACS Applied Materials and Interfaces* 11(16): 15160–69.
- Zhu, Yanwu et al. 2010. “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications.” *Advanced Materials* 22(35): 3906–24.