



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



AZOT KATKILI GRAFEN/HİDROJEL
KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Mücahit KARASAKAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Haziran-2026
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mücahit Karasakal tarafından hazırlanan “Azot Katkılı Grafen/Hidrojel Kompozitlerin Mekanik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 27/04/2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

.....

Danışman

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

.....

Üye

Doç. Dr. Kemal ÇETİN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/.../20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY
FBE Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 1649B022404879 no’lu proje bursiyer desteği ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Mücahit KARASAKAL

Tarih:10.06.2026

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AZOT KATKILI GRAFEN/HİDROJEL KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mücahit KARASAKAL

NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

2026, 58 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL
Prof. Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK
Doç. Dr. Kemal ÇETİN

Bu tez çalışmasında, yüksek performanslı ileri teknoloji uygulamalarına yönelik azot katkılı grafen (NG) sentezlenmiş ve bu nanomalzemenin poli(2-hidroksietil metakrilat) (pHEMA) tabanlı hidrojin mekanik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, grafit ve melamin öncülleri kullanılarak mekanik bilyeli öğütme yöntemiyle 5–60 saat aralığında değişen sürelerde NG sentezlenmiştir. FESEM, AFM, Raman ve XPS analizleri artan öğütme süresiyle birlikte karbon kafesindeki kusur yoğunluğunun kontrollü biçimde arttığını, grafenin yaklaşık 5–6 katmanlı bir yapıda elde edildiğini ve azot atomlarının piridinik, pirolük ve grafitik konfigürasyonlarda yapıya başarıyla entegre edildiğini ortaya konmuştur.

Çalışmanın ikinci aşamasında, 60 saatlik öğütme süresiyle elde edilen NG tozları, serbest radikal polimerizasyonu yöntemi kullanılarak farklı çapraz bağlayıcı miktarına sahip pHEMA hidrojel matrislerine 0–8 mg/mL konsantrasyon aralığında dahil edilmiştir. Elde edilen hibrit hidrojellerin yapısal karakterizasyonu FT-IR ve Raman spektroskopileri ile gerçekleştirilmiştir. Elektriksel ölçümler, NG miktarındaki artışa bağlı olarak direnç değerlerinde belirgin bir düşüş meydana geldiğini ve bu durumun hidrojel matrisi içerisinde etkin bir iletken ağı oluştuğunu göstermiştir. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) sonuçları ise, grafen takviyesinin hidrojel matrisini yumuşatarak esneklik ve sönümleme (tan δ) kapasitesini artırdığını ortaya koymuştur.

Elde edilen sonuçlar, sentezlenen iletken ve esnek NG katkılı pHEMA hibrit hidrojellerinin, biyosensörler, enerji depolama sistemleri ve yumuşak doku mühendisliği gibi ileri biyomedikal ve elektronik uygulamalar için yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Azot Katkılı Grafen, Bilyeli Öğütme, Hidrojel kompozit, Elektriksel Özellikler, Mekanik Özellikler.

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF THE MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF NITROGEN-DOPED GRAPHENE/HYDROGELS COMPOSITES

Mücahit KARASAKAL

**NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN NANOSCIENCE AND NANOENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

2026, 58 Pages

**Jury
Prof. Dr. Haluk BİNGÖL
Prof. Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK
Doç. Dr. Kemal ÇETİN**

In this thesis study, nitrogen-doped graphene (NG) was synthesized for high-performance advanced technological applications, and the effects of this nanomaterial on the mechanical and electrical properties of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA)-based hydrogel were systematically investigated. In the first stage of the study, NG was synthesized using graphite and melamine precursors via the mechanical ball milling method for varying durations ranging from 5 to 60 hours. Characterization analyses performed by FESEM, AFM, Raman, and XPS revealed that increasing milling time led to a controlled increase in defect density within the carbon lattice, the obtained graphene into an approximately 5–6 layered structure, and the successful incorporation of nitrogen atoms into the graphene framework in pyridinic, pyrrolic, and graphitic configurations.

In the second stage, NG powders obtained after 60 hours of milling were incorporated into pHEMA hydrogel matrices with different crosslinker densities at concentrations ranging from 0 to 8 mg/mL using the free radical polymerization method. Structural characterization of the resulting hybrid hydrogels was carried out using FT-IR and Raman spectroscopy. Electrical measurements demonstrated a significant decrease in electrical resistance with increasing NG content indicating the formation of an effective conductive network within the hydrogel matrix. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) results further revealed that graphene reinforcement softened the hydrogel matrix, leading to enhanced flexibility and increased damping capacity ($\tan \delta$).

The obtained results demonstrate that the synthesized conductive and flexible NG/pHEMA hybrid hydrogels possess significant potential for advanced biomedical and electronic applications, including biosensors, energy storage systems, and soft tissue engineering.

Keywords: Nitrogen-Doped Graphene, Ball Milling, Hydrogel composite, Electrical Properties, Mechanical Properties.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 1649B022404879 numaralı proje kapsamında, Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı ile desteklenmiştir.

Tez konusunun belirlenmesi ve araştırma sürecinin her aşamasında, engin bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, yol gösterici katkılarıyla çalışmama yön veren danışmanım Sayın Prof. Dr. Haluk Bingöl'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince değerli görüş ve katkılarıyla bana rehberlik eden Sayın Doç. Dr. Kemal Çetin'e teşekkür ederim. Ayrıca Dr. Eda Gümüş, Dr. Veysel Murat Bostancı, Zeynep Mavili, Fatma Betül Şubul ve Mehmet Emin Yılgeç'e katkıları için teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yürütülen akademik süreçlerde katkısı büyük olan ve sabrı, anlayışıyla her zaman yanımda bulunan sevgili eşim İrem Sena Karasakal'a teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca bana güvenen aileme de minnettarlığımı sunarım.

Mücahit KARASAKAL
KONYA-2026

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Nanoteknoloji.....	1
1.1.1 Tarihsel gelişim.....	2
1.1.2 Sentez yöntemleri	3
1.1.3 Uygulama alanları ve gelecek perspektifi.....	4
1.2 Karbon Bazlı Malzemeler	4
1.3 Grafen	6
1.3.1 Grafen yapısı ve özellikleri.....	7
1.3.2 Grafen sentez yöntemleri	8
1.3.3 Heteroatom katkılı grafenler.....	9
1.3.4 Grafen kompozitler	12
1.4 Jeller.....	12
1.4.1 Hidrojeller.....	12
1.4.2 Grafen katkılı hidrojeller	13
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Ekipmanlar	20
3.2. Kullanılan Cihazlar	20
3.3. Azot Katkılı Grafen Sentezi.....	21
3.4. Azot Katkılı Grafen Kompozitlerin Hazırlanması.....	22
3.5. Elektriksel Ölçüm Yöntemi	23
3.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Yöntemi.....	24
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	27
4.1. NG Karakterizasyonu	28
4.2 NG Katkılı Hidrojellerin Karakterizasyonu.....	35
4.2.1 NG katkılı hidrojellerin FESEM görüntüleri	38
4.2.2 NG katkılı hidrojellerin elektriksel ölçümleri.....	40
4.2.3 NG katkılı hidrojellerin mekanik özellikleri.....	41
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	44
KAYNAKLAR	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Santigrat derece
E'	Depolama Modülü
E''	Kayıp Modülü
Hz	Hertz
mA	Miliamper
R _s	Yüzey Direnci
tanδ	Sönümleme Faktörü (Kayıp Tanjantı)
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
wt%	Kütlece Yüzde
Ω/sq	Ohm/kare

Kısaltmalar

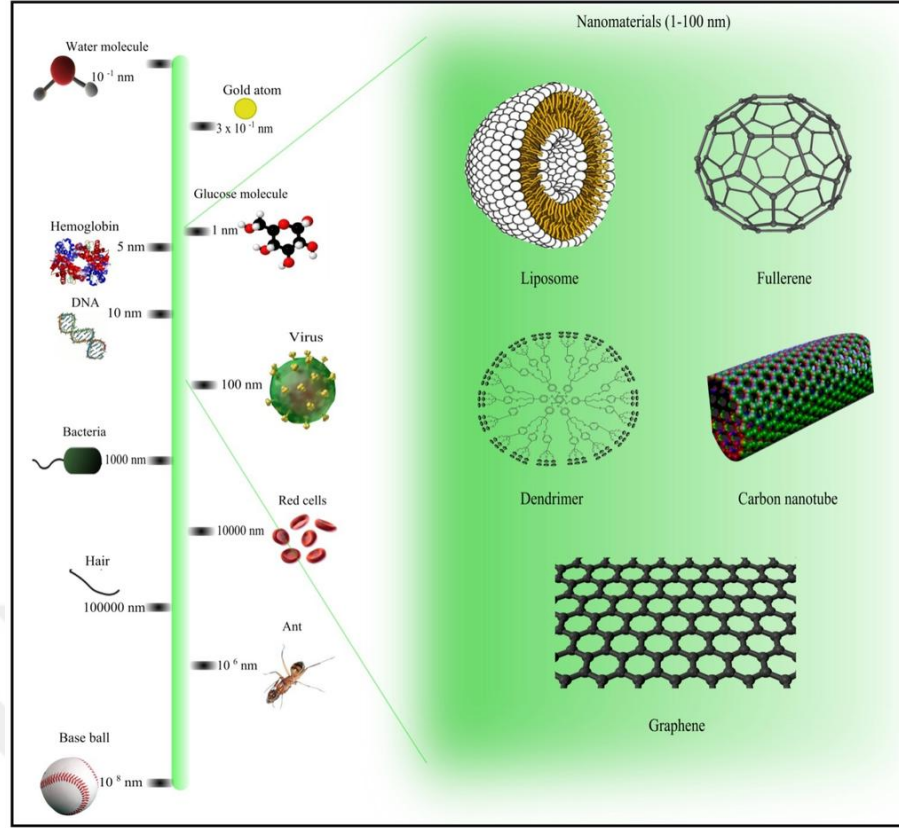
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
BPR	Bilye-Toz Kütle Oranı (Ball-to-Powder Weight Ratio)
DC	Doğru Akım (Direct Current)
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
HEMA	Hidroksietil Metakrilat
NG	Azot Katkılı Grafen (Nitrogen-Doped Graphene)
pHEMA	Poli(hidroksietil metakrilat)
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SP4	Dört Uçlu Prob (Four-Point Probe)
TiC	Titanyum Karbür
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Endüstriyel ve teknolojik gereksinimler doğrultusunda malzeme biliminde yaşanan hızlı gelişmeler, üstün mekanik ve elektriksel özelliklere sahip yenilikçi kompozit yapıların geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Bu tezin giriş bölümünde, söz konusu gelişmiş malzemelerin tasarımına imkan tanıyan nanoteknoloji disiplini ve bu disiplinin en önemli yapı taşlarından olan karbon türevleri detaylandırılmıştır. Özellikle azot atomları ile fonksiyonelleştirilmiş grafen yapılarının ve hidrojel tabanlı akıllı kompozit sistemlerin sentezlenme amaçları, kullanım potansiyelleri ve sergiledikleri üstün performans özellikleri bu bölümün temel dayanaklarını oluşturmaktadır.

1.1 Nanoteknoloji

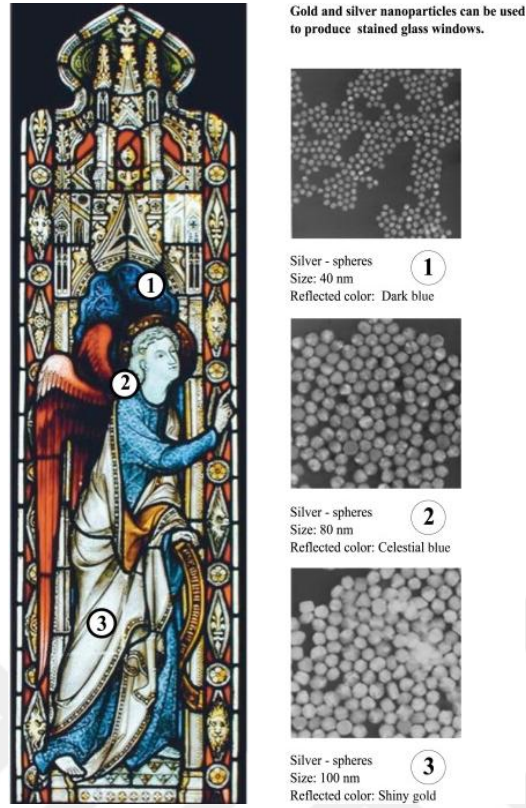
Nanoteknoloji ve nanobilim, son yıllarda bilimsel araştırmaların merkezine yerleşmiş, maddelerin atomik ve moleküler seviyede manipülasyonunu konu alan ve genellikle "küçük bilim" olarak adlandırılan disiplinler arası bir alandır. Kelime kökeni Yunanca "cüce" anlamına gelen "nano" sözcüğünden türetilmiştir ve teknik olarak bir metrenin milyarda birine (10^{-9} m) tekabül etmektedir (Şekil 1.1.). Nanoteknoloji, genel kabul gören tanımıyla, boyutları 1 ile 100 nanometre (nm) arasında değişen yapıların tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve uygulanmasını kapsar. Bu boyut aralığındaki malzemeler, aynı kimyasal bileşime sahip yığın (bulk) haldeki yapılarından tamamen farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler sergilemektedir. Bu farklılaşmanın temel nedeni, boyutlar küçüldükçe artan yüzey alanı/hacim oranı ve kuantum etkilerinin baskın hale gelmesidir. Artan yüzey alanı, malzemelerin reaktivitesini, mekanik dayanımını, elektriksel iletkenliğini ve optik özelliklerini radikal biçimde değiştirmekte, bu da nanoteknolojiyi tıp, elektronik, enerji ve çevre gibi pek çok sektör için devrimsel bir araç haline getirmektedir (Ealias ve Saravanakumar, 2017).



Şekil 1.1. Nano boyutların diğer malzemelerle boyut karşılaştırılması (Yıldırım, 2021)

1.1.1 Tarihsel gelişim

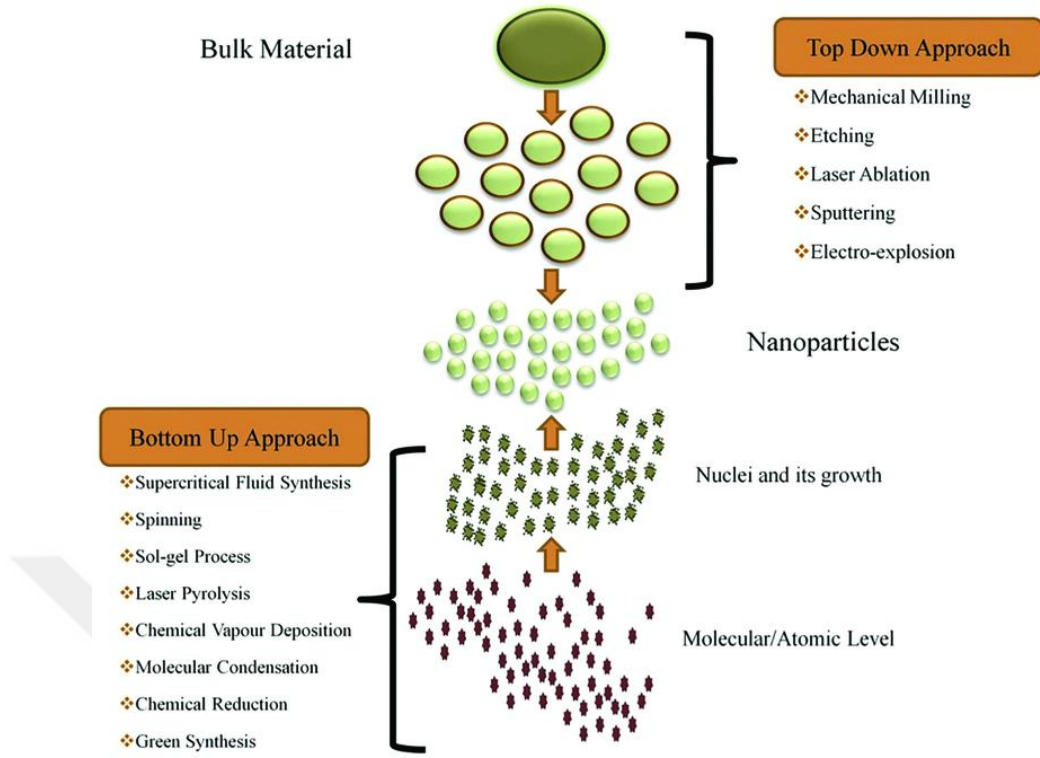
Nanomalzemelerin insanlık tarihindeki kullanımı, bilimsel bir disiplin olarak tanımlanmasından çok daha eskiye dayanmaktadır. Örneğin, M.Ö. 4500 yıllarında seramik matrislerin güçlendirilmesi için doğal asbest nanoliflerinin kullanıldığı, M.Ö. 4000'lerde Mısırlıların nanomalzemelerin özelliklerinden faydalandığı bilinmektedir. Benzer şekilde, orta çağda vitray camlarda kullanılan altın ve gümüş nanopartiküller, boyutlarına bağlı olarak farklı renkler (kırmızı, sarı) oluşturmuş ve estetik amaçlarla kullanılmıştır (Şekil 1.2.). Ancak modern anlamda nanoteknolojinin teorik temelleri, ünlü fizikçi Richard Feynman'ın 1959 yılında California Teknoloji Enstitüsü'nde (Caltech) yaptığı "Aşağıda Daha Çok Yer Var" (There's Plenty of Room at the Bottom) başlıklı konuşmasıyla atılmıştır. Feynman, atomların tek tek manipüle edilebileceği bir geleceği öngörmüştür. "Nanoteknoloji" terimi ise ilk kez 1974 yılında Norio Taniguchi tarafından, malzemelerin bir atom veya molekül hassasiyetinde işlenmesini tanımlamak için kullanılmıştır. 1980'lerde Taramalı Tünelleme Mikroskopunun (STM) icadı ve fullerenlerin (C_{60}) keşfi ile nanoteknoloji teoriden pratiğe geçmiş ve hızla gelişmeye başlamıştır (Eker vd., 2024).



Şekil 1.2. Orta Çağ vitray camlarında kullanılan nanoparçacıkların boyutlarına göre yansıttıkları renk değişimleri (Nanoscience and Nanotechnology, 2015)

1.1.2 Sentez yöntemleri

Nanopartiküllerin üretimi, istenen boyuta, şekle ve kristal yapıya ulaşmak amacıyla temel olarak iki ana yaklaşım altında toplanır: "Yukarıdan Aşağıya" (Top-Down) ve "Aşağıdan Yukarıya" (Bottom-Up) yöntemleri (Şekil 1.3.). Yukarıdan Aşağıya (Top-Down) Yaklaşımında, yığın haldeki büyük malzemeler, çeşitli fiziksel veya mekanik işlemlerle küçültülerek nano boyuta indirgenir. Mekanik öğütme (milling), lazer ablasyon, püskürtme (sputtering) ve nanolitografi en yaygın örnekleridir. Özellikle mekanik öğütme, endüstriyel ölçekte üretim için uygun, maliyet etkin bir yöntemdir; ancak işlem sırasında oluşabilecek yüzey kusurları veya kontaminasyon, malzemenin sağlığını etkileyebilir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımda ise atomlar veya moleküller kimyasal reaksiyonlar yoluyla bir araya getirilerek nanopartiküller "inşa edilir". Sol-jel yöntemi, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), piroliz ve biyosentez (yeşil sentez) bu grubun önde gelen teknikleridir. Aşağıdan yukarıya yöntemleri genellikle daha homojen boyut dağılımına ve daha az kristal hatasına sahip yapıların üretilmesine olanak tanır(Khan vd., 2022).



Şekil 1.3. Nanomalzemelerin üretim yöntemleri (Baig vd., 2021)

1.1.3 Uygulama alanları ve gelecek perspektifi

Nanoteknolojinin sunduğu benzersiz özellikler, onu modern bilimin hemen her alanında vazgeçilmez kılmıştır. Tıpta, ilaçların doğrudan hastalıklı dokuya taşınması (hedefli ilaç salımı), kanser teşhis ve tedavisi (teranostik), doku mühendisliği ve antimikrobiyal kaplamalar en yoğun çalışma alanlarıdır. Enerji sektöründe, güneş pillerinin verimliliğinin artırılması, daha hafif ve yüksek kapasiteli bataryaların üretimi ve yakıt hücrelerinde nanokatalizör kullanımı öne çıkmaktadır. Çevre uygulamalarında ise, su arıtımında ağır metallerin giderilmesi ve hava filtrasyonu için yüksek yüzey alanına sahip nanoadsorbanlar kullanılmaktadır. Sonuç olarak nanoteknoloji, malzemelerin atomik seviyede kontrolünü sağlayarak, mevcut teknolojilerin sınırlarını zorlamakta ve "küçük boyutlarda büyük etkiler" yaratmaktadır (Ealias ve Saravanakumar, 2017; Eker vd., 2024; Khan vd., 2022).

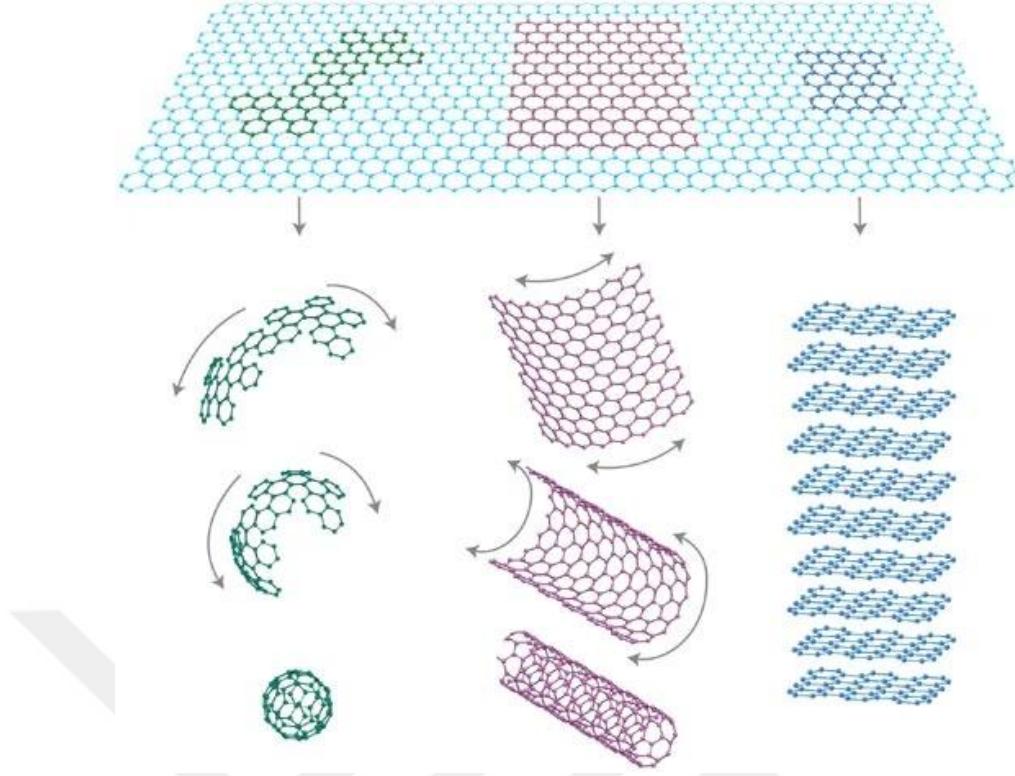
1.2 Karbon Bazlı Malzemeler

Karbon bazlı malzemeler, doğada bol miktarda bulunan ve ekonomik olarak ulaşılabilir grafitten, ekonomik değeri yüksek elmasa kadar geniş bir yelpazeyi kapsar ve

malzeme bilimi ve teknolojisi açısından büyük öneme sahip bir malzeme ailesini oluşturur. Bu malzeme ailesine her yeni üyenin eklenmesi birçok disiplinler arası alanda devrim niteliğinde gelişmelere yol açmıştır. Özellikle 1985'te fulleren, 1991'de karbon nanotüplerin (CNT) ve 2004'te grafenin keşfi karbon esaslı malzemeler araştırmalarında önemli kilometre taşları olarak kabul edilir (Iijima, 1991; Kroto vd., 1985; Novoselov vd., 2004).

Günümüzde karbon esaslı malzemeler arasında karbon siyahı, grafit, grafen, karbon nanotüpler ve fullerenler yer almakta olup bu yapıların birbirinden tamamen bağımsız olmadığı, aksine yapısal ve işlevsel olarak birbirleriyle ilişkili olduğu görülmektedir. Özellikle tek atom kalınlığında, iki boyutlu (2D) kristal yapıya sahip olan grafen (Şekil 1.4.) diğer karbon allotroplarının türetilmesinde temel yapı olarak kabul edilir.

Üç boyutlu (3D) grafit, grafen tabakalarının yaklaşık 3,37 Å aralıklarla üst üste istiflenmiş hali olarak görünür. Tek boyutlu (1D) karbon nanotüpler, grafen tabakasının silindirik bir forma yuvarlanması ile elde edilir. Sıfır boyutlu (0D) fullerenler, grafen tabakasının kapalı bir kafes yapısına kıvrılmasıyla oluşturulan yapılardır (0D terimi, yapının herhangi bir boyutta öteleme simetrisi göstermediği anlamına gelir). Bu yapısal çeşitlilik ve dönüşüm ilişkileri, karbon bazlı malzemelerin çok yönlü fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikler göstermesine olanak tanır ve bu nedenle farklı alanlarda çok çeşitli uygulamalar sunar (Geim ve Novoselov, 2007a; Wang vd., 2017).



Şekil 1.4. Karbon bazlı fulleren, karbon nanotüp ve grafit (Geim ve Novoselov, 2007b)

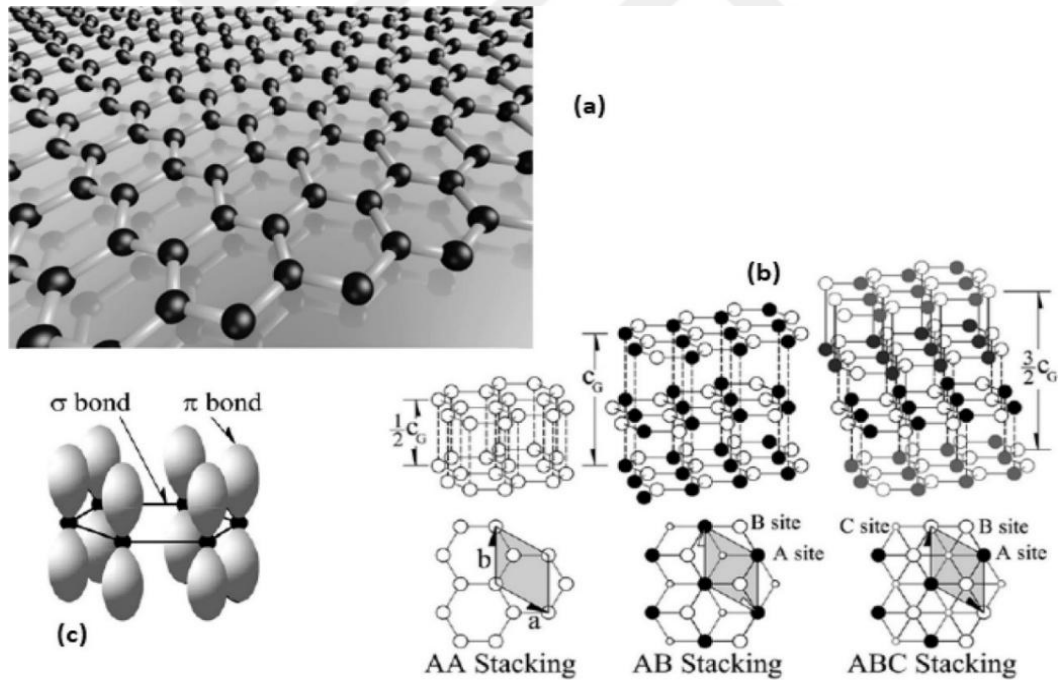
1.3 Grafen

Grafen araştırmalarının hızla ilerlemesinin en önemli nedenlerinden biri, yüksek kaliteli grafen elde etmeyi sağlayan laboratuvar prosedürlerinin göreceli basitliği ve düşük maliyetidir. Deneysel çalışmalarda ölçülen grafenin birçok özelliği, diğer tüm malzemelere kıyasla üstün performans gösterirken, bazı özellikler teorik olarak öngörülen sınırlara çok yakındır. Örneğin, oda sıcaklığında $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ elektron hareketliliği (teorik sınır yaklaşık olarak $2 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$); 1 TPa Young modülü ve 130 GPa içsel mukavemet (teorik değerlere çok yakın); 3.000 W mK^{-1} 'nin üzerinde çok yüksek termal iletkenlik; Tam olarak $\pi\alpha \approx \%2.3$ 'lük optik emilim (burada α ince yapı sabitidir); gazlara karşı tamamen geçirimsiz olma ve bakırdan bir milyon kat daha yüksek bir elektrik akımı yoğunluğu taşıyabilme gibi birçok üstün özellik kaydedilmiştir. Ek olarak, grafenin kimyasal olarak kolayca işlevselleştirilebilme yeteneği çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir. Grafenin bu çok üstün özellikleri, ona "mucize malzeme" unvanının verilmesini haklı çıkarır. Ancak, bu olağanüstü özelliklerin çoğu yalnızca en yüksek kaliteli örneklerde (örneğin mekanik soyma ile elde edilen grafen örneklerinde) ve özel substratlarda (örneğin hekzagonal bor nitrür) elde edilmiştir. Diğer sentez yöntemleriyle üretilen grafende henüz benzer performans seviyelerine ulaşamamıştır. Ancak bu alternatif

üretim yöntemleri de hızla gelişmektedir ve seri üretim süreçlerinde laboratuvar ölçeğindeki en iyi örneklerle karşılaştırılabilir özelliklere ulaşılması ve ölçeklenebilir miktarda üretilmesi grafenin endüstriyel uygulamalardaki potansiyelini daha da artıracaktır (Novoselov vd., 2012).

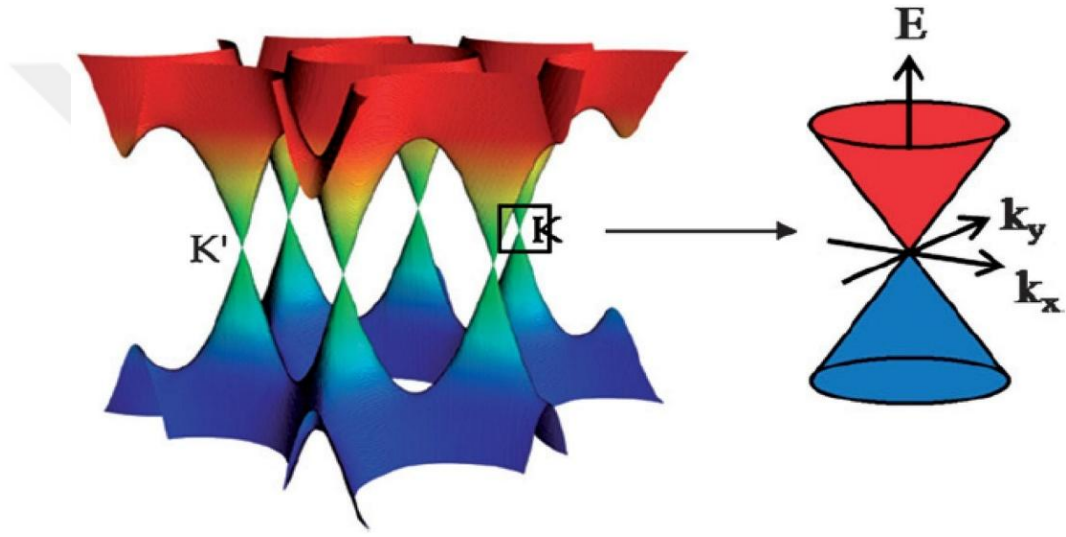
1.3.1 Grafen yapısı ve özellikleri

Grafen, sp^2 bağlı karbon atomlarının sıkıca bir petek kafes kristalinde paketlenmiş tek atom kalınlığında düzlemsel bir tabakadan oluşan iki boyutlu katmanlardan oluşan bir karbon nanomalzemesidir. Grafenin yapısı, hidrojen atomlarının karbon atomlarıyla değiştirildiği bir sürü benzen halkasına benzer (Şekil 1.5. (a)) ve oksijen gruplarının olmaması nedeniyle hidrofobik olarak kabul edilir. Dahası, 0,142 nm'lik bir molekül bağ uzunluğuna sahip sp^2 bağlı atomların bir düzleminin yapısında bir karbon allotropudur. Grafen katmanları, 0,335 nm'lik bir düzlemler arası boşlukla grafit oluşturmak üzere bir araya getirilir.



Karbon atomları düzlem içinde kovalent olarak bağlanarak, üç komşu karbon atomu ve bir düzlem dışı π bağı ile σ -bağları oluşturarak, bu sp^2 karbon atomları ağı grafene benzersiz özelliklerini verir. Üç komşu karbon atomu ve bir düzlem dışı π bağı ile σ -bağları oluşturarak, bu sp^2 karbon atomları ağı grafene benzersiz özelliklerini verir. Bunun yanında, grafen doğal olarak bir yarı metaldir ve benzen halkası benzeri elektronik

yapısı, bir bant aralığıyla ayrılmış üç dolu bağlanma ve üç boş anti bağlanma orbitali olan altı π -orbitalinden oluşur. Bu benzen halkalarının kaynaşması, değerlik ve iletim bantları arasında küçük bir örtüşmeye yol açar, böylece üst değerlik bandındaki elektronlar herhangi bir ısı uyarmadan alt iletim bandına akabilir (Şekil 1.6.). Grafen katmanlarının kümelenmesi, özgül yüzey alanını belirler. Saf grafenin diğer bileşiklerle modifikasyonu kümelenmeyi azaltır ve etkili yüzey alanını artırır. Son yıllarda, grafen, olağanüstü elektronik, optik, manyetik, termal ve mekanik özelliklerinin yanı sıra geniş yüzey alanı nedeniyle de araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir (Lee vd., 2019; Mbayachi vd., 2021).



Şekil 1.6. Tek katmanlı grafenin elektronik bant yapısı (Diebold ve Hofmann, 2021)

1.3.2 Grafen sentez yöntemleri

2004'teki grafenin keşfinden sonra, grafenin katmanlarını ve ince filmlerini üretmek için farklı teknikler geliştirilmiştir. Şekil 1.7.'te gösterildiği gibi, kimyasal buhar biriktirme (CVD), kimyasal aşındırma, kimyasal sentez ve mekanik ayırma yaygın olarak kullanılan grafen sentezi yöntemlerinden bazılarıdır.



Şekil 1.7. Grafen sentez yöntemleri

Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez yöntemleri, katman sayısı, kalınlık, grafen malzemelerinin doğası ve ortalama boyutu tarafından belirlenir. Yukarıdan aşağıya büyüme mekanizması sürecinde, grafen tabakaları grafit ve grafit oksit (GO) dahil türevlerinin eksfoliasyonu/ayrılmasıyla üretilir (Mbayachi vd., 2021).

1.3.3 Heteroatom katkılı grafenler

Heteroatom katkılı grafenler, karbon kafesine azot (N), bor (B), kükürt (S) veya fosfor (P) gibi heteroatomlar eklenerek modifiye edilmiş grafen malzemeleridir. Bu katkı maddeleri, grafen yapısındaki bazı karbon atomlarının yerini alarak grafenin farklı özellikler kazanmasına neden olur. Heteroatomların varlığı, yerel kusurlar oluşturur ve grafenin elektronik yapısını değiştirerek elektriksel ve kimyasal özelliklerin değişmesine neden olur. Heteroatomları grafene katkılایarak, ayarlanabilir elektronik özellikler, geliştirilmiş katalitik aktivite, iyileştirilmiş termal özellikler, özelleştirilmiş kimyasal reaktivite, yüksek yüzey alanı ve artan elektriksel iletkenlik elde edilebilir (Alanezi vd., 2025a). Heteroatom katkılı grafenin belirli özelliklerinin, katkı maddelerinin türüne ve konsantrasyonuna ve katkı maddelerinin grafen kafesi içindeki yapılandırmasına ve dağılımına bağlı olarak değişebileceğini belirtmek önemlidir. Bu nedenle, katkılama sürecinin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi ve karakterizasyonu, heteroatom katkılı grafenin belirli uygulamalar için istenen özelliklerini uyarlamak için çok önemlidir (Alanezi vd., 2025a; Wang vd., 2014).

1.3.3.1. Sentez yöntemleri

Heteroatom katkılı grafenlerin üretimi, istenen uygulama alanına, maliyet hedefine ve kalite gereksinimine göre "In-situ" (sentez sırasında) ve "Ex-situ" (sentez sonrası) olmak üzere iki ana başlıkta toplanır.

a. In-situ (Eş Zamanlı) Sentez Yöntemleri

Bu yaklaşımda grafen kafesinin sentezi ile heteroatomların yapıya entegrasyonu tek bir adımda gerçekleşmektedir.

- **Kimyasal buhar biriktirme (CVD):** Yüksek kristal kalitesine sahip ve geniş alanlı grafen üretimi için en efektif yöntemlerden biridir. Süreçte metan (CH_4) gibi bir karbon kaynağı ile amonyak (NH_3) veya piridin gibi heteroatom kaynakları, 800-1000 °C sıcaklık aralığında nikel (Ni) veya bakır (Cu) katalizörler üzerinde reaksiyona sokulur. CVD yöntemi, katkı konsantrasyonu ve tabaka sayısı üzerinde hassas kontrol imkânı sunmakla birlikte, yüksek maliyet ve sınırlı ölçeklenebilirlik gibi dezavantajlara sahiptir.

- **Solvothermal ve Hidrotermal Sentez:** Grafen oksit (GO) öncüllerinin, azot veya kükürt içeren ajanlarla (üre, tiyoüre vb.) kapalı otoklav sistemlerinde, yüksek basınç ve sıcaklık altında işlenmesini temel alır. Bu yöntem, GO'nun indirgenerek indirgenmiş grafen oksit (rGO) formuna dönüşmesini ve doping işlemini eş zamanlı gerçekleştirir. Maliyet etkinliği ve çevre dostu yapısı nedeniyle literatürde yaygın olarak tercih edilmektedir.

b. Ex-situ (Sentez Sonrası) Sentez Yöntemleri

Bu strateji, önceden sentezlenmiş grafen veya GO yapılarına heteroatomların sonradan dahil edilmesini kapsamaktadır.

- **Termal Tavlama (Thermal Annealing):** GO'nun melamin veya borik asit gibi katı heteroatom kaynaklarıyla karıştırılarak yüksek sıcaklıklı fırınlarda ısıtılma işlemi tabi tutulmasıdır. Bu işlem, karbon kafesindeki yapısal kusurların heteroatomlarla onarılmasına olanak tanır.

- **Mekanokimyasal Yöntem (Bilyeli Öğütme- Ball Milling):** Grafen veya grafitin, heteroatom içeren gaz (NH_3 , H_2S) veya katı kaynaklarla yüksek enerjili bilyeli öğütücülerde işlenmesidir. "Yukarıdan aşağıya" (top-down) bir yaklaşım olan bu yöntem,

kenar kusurları oluşturmada oldukça etkilidir. Endüstriyel ölçekte yüksek miktarda üretim potansiyeline sahip olan bu süreçte, açığa çıkan kinetik enerji kimyasal bağların kırılmasını ve heteroatomların bu aktif uçlara tutunmasını sağlar (Alanezi vd., 2025b; Kumar vd., 2020).

1.3.3.2 Heteroatom Katkılı Grafenlerin Uygulama Alanları

Heteroatom dopingi ile fizikokimyasal özellikleri modifiye edilen grafen türevleri, literatürde özellikle üç temel alanda yoğunlaşmaktadır:

a. Enerji Depolama ve Dönüşümü:

- **Süperkapasitörler:** Azot (N) ve Kükürt (S) katkısı, grafen yüzeyinin ıslatılabilirliğini artırarak elektrolit erişimini kolaylaştırır. Ayrıca, heteroatomların sağladığı redoks reaksiyonları sayesinde psödo-kapasitans etkisi yaratarak toplam enerji depolama kapasitesini artırır.
- **Yakıt Hücreleri:** N ve Bor (B) katkılı grafenler, Oksijen İndirgeme Reaksiyonu (ORR) için platin (Pt) gibi maliyetli metal katalizörlere alternatif olarak yüksek stabilite ve metanol toleransı sergilemektedir.

b. Fotokatalitik ve Çevresel Uygulamalar:

Doping işlemi ile bant aralığı daraltılan grafen, güneş ışığını daha verimli kullanabilmektedir. Bu durum, suyun fotokimyasal olarak parçalanarak hidrojen üretilmesinde ve organik kirleticilerin giderilmesinde avantaj sağlamaktadır. Alanezi ve ark. (2025), özellikle B ve N katkılı grafen kuantum noktalarının (GQD) fotokatalitik aktivitede sergilediği yüksek performansa dikkat çekmiştir.

3. İleri Oksidasyon Prosesleri (AOPs):

Heteroatom katkılı karbon yapılar, metal içermeyen katalizörler olarak su arıtımında kritik rol oynamaktadır. Liu ve ark. (2022) tarafından belirtildiği üzere, bu malzemeler peroksimonosülfatı (PMS) aktive ederek sülfat radikalleri oluşumunu tetikler. Bu süreç, ikincil bir metal kirliliğine yol açmadan dirençli organik atıkların parçalanmasını sağlayabilmektedir (Alanezi vd., 2025b; Liu vd., 2022; Wang vd., 2014).

1.3.4 Grafen kompozitler

Kompozit malzemeler, orijinallerine kıyasla eklenen ve iyileştirilen özelliklere sahip yeni bir malzeme oluşturmak için iki veya daha fazla malzemeyi birleştirerek sentezlenebilir. Nanokompozitler, bileşenlerinden birini nanometre ölçeğinde (100 nm'den az) sunan kompozitlerdir. Grafen ve türevleri, çok işlevli kompozit malzemeler üretmek için polimerlere yaygın olarak katkılanır. Son birkaç yılda, grafen ve türevleri, epoksi, polistiren (PS), polipropilen (PP), polietilen tereftalat, polianilin (PANI), naylon ve polimetilmetakrilat gibi polimerlerle çeşitli akıllı malzeme uygulamaları için kompozit malzemeler elde etmek için kullanılmıştır (Elizalde-Herrera vd., 2024).

1.4 Jeller

Jeller, polimer ve immobilize edilmiş çözücünden oluşan ve makromoleküler zincirlerin kimyasal veya fiziksel bağlar aracılığıyla birbirine bağlantılı, 3 boyutlu bir ağ oluşturan sistemlerdir. Jeller, içerdikleri sıvıya göre genellikle iki sınıfa ayrılmaktadır. Organik çözücüler içeren jellere "organojel" denirken, su içinde bulunanlara ise "hidrojel" adı verilir. Gözenek boyutlarına göre, jeller genellikle gözeneksiz, mikro gözenekli, mezo gözenekli ve makro gözenekli olarak sınıflandırılabilir. Jeller kimyasal olarak iki veya daha fazla bileşenden oluşmaktadır. Jeller katı ve sıvı faz arasında dururlar, yani hem katı hem sıvı özelliği sahiptir. Bu özellik nedeniyle elastik ve viskoz özelliği bulundurlar. Jellerin oluşumunda, bileşenler arasında çeşitli bağ türleri kurulabilir. Örneğin, kimyasal bağlar (kovalent), iyonik bağlar ve kovalent olmayan (fiziksel) bağlar şeklinde sıralanabilirler. Jelin genel morfolojisi, bileşen polimerlerin (homofaz veya heterofaz) kimyasal yapısı ve jel hazırlama yöntemi tarafından belirlenir. Bu bağlamda, kriyojeller, jel oluşturabilme potansiyeline sahip öncüllerin orta derecede donmuş çözeltilerinde veya kolloidal dispersiyonlarında oluşan jel sistemleridir (Babić Radić vd., 2021; Savina vd., 2021).

1.4.1 Hidrojeller

Hidrojeller, kuru ağırlıklarının yaklaşık %10'un çok daha fazlasına kadar yapılarına su alıp şişebilen hidrofilik polimerik ağlardır. Kovalent olarak çapraz bağlı ağlar olduklarında "kalıcı" veya "kimyasal" jeller olarak adlandırılırlar. Polimer-su etkileşim parametresine ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olan bir denge şişme durumuna ulaşırlar. Buna göre, ağlar iyonik, H-bağı veya hidrofobik etkileşimler dahil olmak üzere

moleküler etkileşimler ve/veya ikincil kuvvetler tarafından bir arada tutulduğunda "geri dönüşümlü" veya "fiziksel" jeller olarak adlandırılırlar. Bu etkileşimlerin tümü geri dönüşümlüdür ve fiziksel koşullardaki değişiklikler veya stres uygulanmasıyla bozulabilir (Ahmed, 2015). Yıllar boyunca araştırmacılar hidrojelleri birçok farklı şekilde tanımladılar. En yaygın olanı, hidrojinin bir veya daha fazla monomerin basit reaksiyonuyla üretilen suyla şişmiş ve çapraz bağlı polimerik bir ağ olmasıdır. Başka bir tanım ise doğal veya sentetik polimerlerden oluşturulabilir, genellikle suyun büyük bir kısmını içinde tutma özelliğine sahiptirler, ancak suda çözünmezler (Ullah vd., 2015).

"Hidrojel" terimi ilk kez 1990'lı yıllarda literatürde adlandırıldı ve bu terim, anorganik tuzların kolloidal jelini tanımlamak için kullanılmıştır. Wichterle ve Lim tarafından bugün bildiğimiz hidrojeller hakkında bir çalışma yapılmış olup, ilk kez sentetik hidrojel sentezlenmiş ve poli(2-hidroksietil metakrilat) (pHEMA) jeller yumuşak kontakt lens üretiminde kullanılmıştır (Ahmed, 2015).

1.4.2 Grafen katkılı hidrojeller

Geleneksel hidrojeller, yüksek su tutma kapasiteleri ve biyosensör potansiyellerine rağmen, genellikle zayıf mekanik dayanım ve düşük elektriksel iletkenlik sergilemektedir. Bu kısıtlamaları aşmak amacıyla grafen ve türevleri (grafen oksit, azot katkılı grafen vb.), hidrojellerin yapısal ve fonksiyonel özelliklerini geliştirmek için en etkili nano-dolgu maddeleri olarak öne çıkmaktadır (Ashok Sharma vd., 2022). Grafenin yüksek yüzey alanı ve π - π konjuge yapısı, polimer zincirleriyle güçlü etkileşimler kurarak kompozit yapıda sinerjik bir etki yaratmaktadır. Literatürde nanodolgu katkısının polimer matrisini genellikle sertleştirdiği ve rijitliği artırdığı kabul edilse de grafen tabakalarının polimer ağı içerisindeki yerleşimi nano-plastikleştirici etki olarak bilinen özgün bir mekanizmayı tetikleyebilmektedir (Tomaszewska vd., 2021). Bu mekanizmaya göre, grafen plakaları polimer zincirlerinin arasına girerek yapı içerisindeki serbest hacmi (free volume fraction- FVF) artırmaktadır. Artan serbest hacim, polimer zincirlerinin hareket kabiliyetini kolaylaştırarak malzemenin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) düşmesine ve daha esnek bir yapı kazanmasına yol açmaktadır (Dong vd., 2021). Bu tür kompozit yapılar, grafenin sağladığı yüksek elektriksel iletkenlik ağını korurken aynı zamanda düşük modül değerleri sayesinde yüksek esneklik ve sönümleme ($\tan \delta$) kapasitesi sergilemektedir. Sonuç olarak hem iletken hem de esnek formdaki grafen hidrojel hibrit sistemleri;

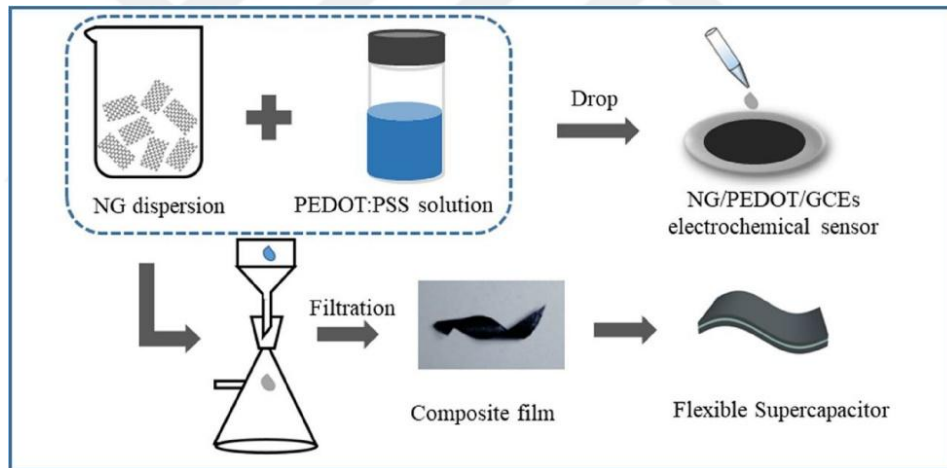
giyilebilir esnek elektronik cihazlar, yapay kas uygulamaları ve yumuşak doku mühendisliği için yüksek performanslı "akıllı malzemeler" olarak değerlendirilmektedir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

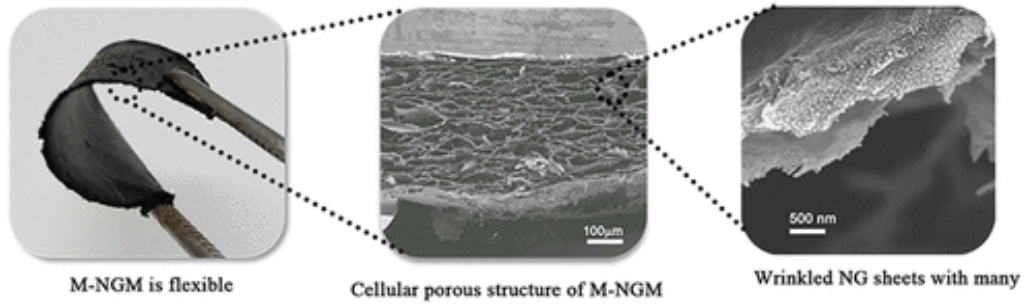
Bu bölümde, literatürde NG sentezi, bu malzemelerin fizikokimyasal özellikleri ve özellikle hidrojel tabanlı polimerik kompozit sistemlerdeki (pHEMA vb.) kullanımları üzerine gerçekleştirilen güncel çalışmalar özetlenmiştir.

Azot katkılı grafenler sensörler, enerji depolama, yarı iletkenler, iletken polimerler, oksijen indirgeme reaksiyonları, süperkapasitörler gibi ileri teknoloji malzemeler için güncel araştırma konusuna sahiptir. Azot katkılı grafenler azot katkılanması sonucu elde edilen özellikleri ile süper kapasitör ve sensörler için geniş kullanım alanı sunmaktadır. Teng ve diğerleri poli(3,4-Etilendioksitiyofen) (PEDOT) polimerine NG katkılıyarak hem esnek süper kapasitör hem de sensör uygulamalarında kullanılabilen bir jel elde etmişlerdir ve gerekli altlıklara uygulamışlardır (Şekil 2.1). Elde edilen NG/PEDOT hibrit film dopamin sensörü olarak test edilmiş ve 54 nM lık bir tayin limitine sahip olduğu tespit edilmiştir (Teng vd., 2020).



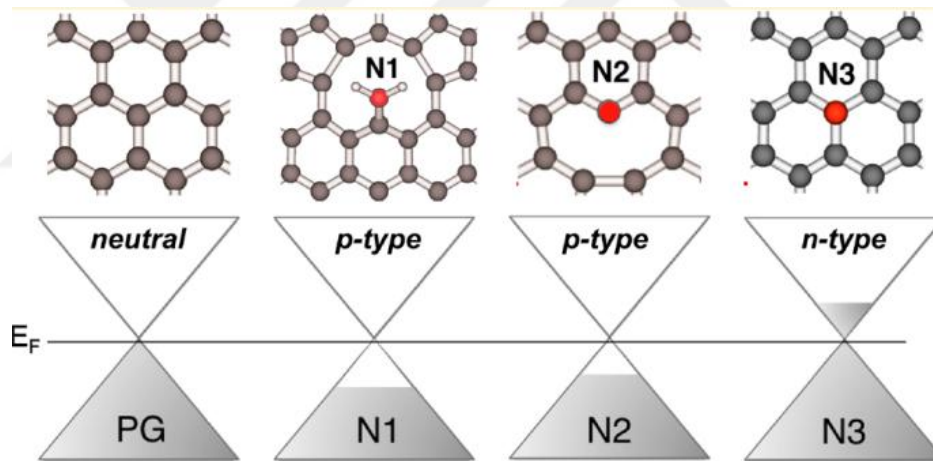
Şekil 2.1. NG/PEDOT sentez ve uygulamaları (Teng vd., 2020).

Wang ve arkadaşları giyilebilir teknolojilerin enerji ihtiyacını karşılamak için NG katkılı esnek katı hal süper kapasitörler üretmişlerdir. Üretilen kapasitör 10.000 döndü sonrasında %100 verim ile çalışmaya devam ettiği görülmüştür (Şekil 2.2.) (Wang vd., 2018).



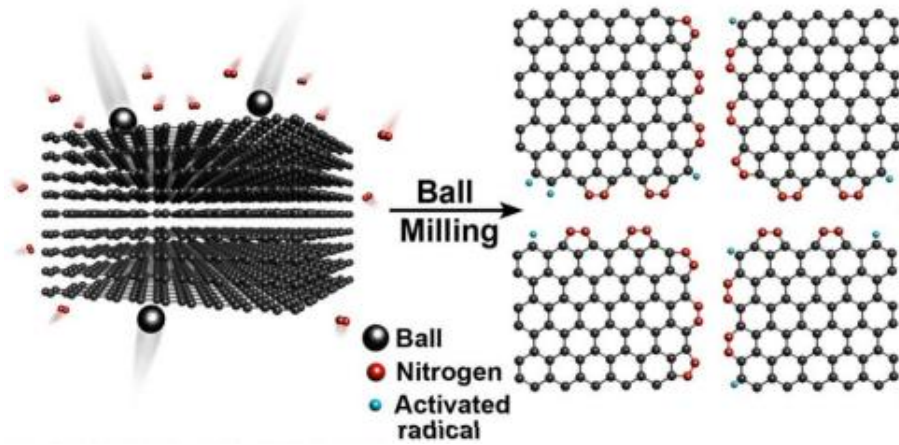
Şekil 2.2. NG katkılı esnek kapasitör ve SEM görüntüleri (Wang vd., 2018)

Azot katkılı grafenlerin diğer bir yaygın kullanım alanı olan yarı iletken teknolojileri alanıdır. Schiros ve arkadaşlarının grafitik, pirolitik ve pirinidik bağlanmanın grafenin yarı iletken türü etkisini incelemişlerdir. Azot katkı miktarı %6 olan ayrı ve tek tip azot katkılı grafenlerin grafitik bağlanma ile n-tipi yarı iletken pirolitik ve pirinidik bağlanma ile p-tipi yarı iletken oldukları belirlenmiştir (Şekil 2.3.) (Schiros vd., 2012).



Şekil 2.3. Azot bağlanma şeklinin yarı iletken türüne etkisi (Schiros vd., 2012).

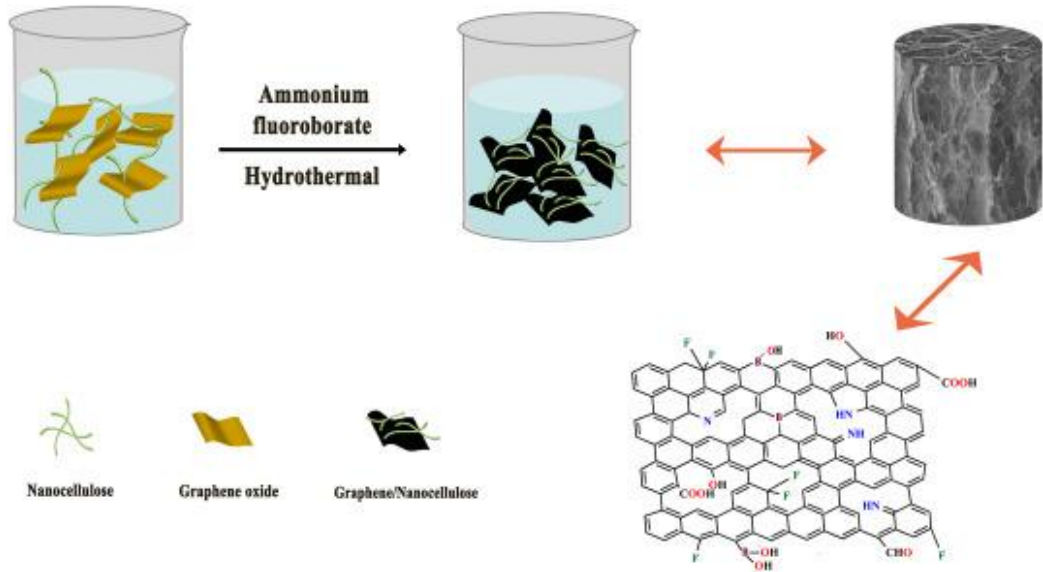
Jeon ve arkadaşları tarafından grafitten grafen eldesi için kullanılan bilyeli öğütme yöntemi sırasında N_2 gazı verilmesi ile tek adımlı azot katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrasında azotların Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi grafen kenarlarında beşgen ve altıgen yapılar oluşturacak şekilde pirinidik ve pirolitik katkılı oldukları değerlendirilmiştir (Jeon vd., 2013).



Şekil 2.4. Bilyeli öğütme sırasında N_2 gazı ile grafenlerin katkılanması (Yokwana vd., 2023)

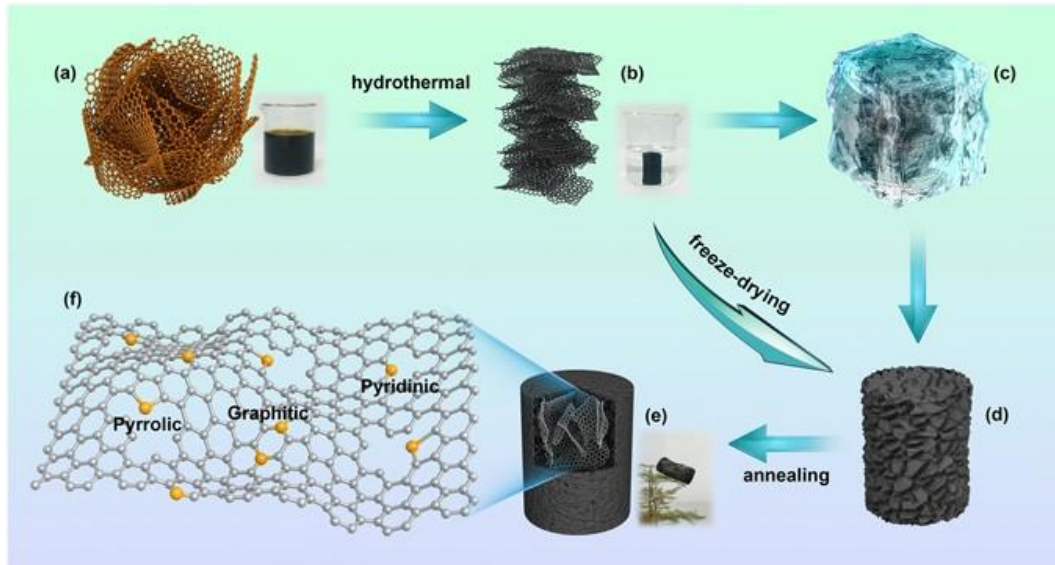
Vesel ve arkadaşları tarafından yayımlanan NG grafen ve plazma yöntemi inceleme makalesinde literatür araştırmaları sonucunda %1'lik N katkısının bile grafen özelliklerinin değişmesine neden olduğunu ve azot türlerinin bir arada bulunduğu azot türünün kontrolünün hala zor olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca plazma yöntemi parametreleri (deşarj gücü, basınç, süre, gaz kaynağı) farklı çalışmalarla sistematik olarak incelendiğini bildirmişlerdir. Bu sonuçlara dayanarak N_2 gazı ile yapılan sentezlerin NH_3 gazına göre daha fazla %N miktarına sahip olduğu ve NH_3 sentezinde azot türlerinin yanı sıra amino gruplarının da olduğu tespit edilmiştir (Vesel vd., 2020).

Grafen ve grafen oksit katkılı hidrojel sistemlerinin, hidrojellerin yapısal ve fonksiyonel özelliklerine etkisini inceleyen sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Örneğin, Yu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, nanoselüloz, grafen oksit ve amonyum floroborat kullanılarak tek basamaklı hidrotermal yöntemle bor, azot ve flor katkılı kompozit hidrojeller sentezlenmiştir (Şekil 2.5.). Çalışma, bu yöntemin grafen tabakalarının istiflenmesini önleyerek yüksek elektrokimyasal performans sağladığını ve dikkat çekici bir kendi kendini iyileştirme özelliğine sahip olduğunu göstermiştir (Yu vd., 2024)



Şekil 2.5. B, N ve F katkılı grafen/nanoselüloz kompozit hidrojelini sentez sürecini gösteren şematik diyagram (Yu vd., 2024)

Başka bir çalışmada ise 3 boyutlu azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) aerojelleri, sodyum iyon pilleri için anot malzemesi olarak önerilmiştir (Şekil 2.6). Elde edilen 3D aerogel yapısının, geniş yüzey alanı ve azot katkısının yarattığı aktif bölgeler sayesinde, sodyum iyonlarının difüzyonunu hızlandırdığı ve yüksek çevrim kararlılığı sunduğu rapor edilmiştir (Zhang vd., 2017).



Şekil 2.6. Sodyum iyon pilleri için geliştirilen NrGO aerogelinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyonu (Zhang vd., 2017).

Vasileff ve arkadaşları ise, temiz enerji üretimi açısından kritik bir süreç olan suyun ayrıştırılması üzerine odaklanmıştır. Bu çalışmada, üç boyutlu azot katkılı grafen hidrojel yapısı içerisine yerinde çöktürme (in-situ) yöntemiyle kobalt fosfat nanoküpleri entegre edilmiştir. Araştırma sonuçları, geliştirilen bu özgün yapının, doğaya yakın koşulları temsil eden nötr elektrolit ortamında (pH 7) dahi yüksek oksijen üretim verimliliği sergilediğini ortaya koymuştur. Grafenin sağladığı yüksek elektriksel iletkenlik ile azot katkısının oluşturduğu sinerjik etki sayesinde, söz konusu malzemenin geleneksel katalizörlere kıyasla daha yüksek dayanıklılık ve etkinlik sunduğu vurgulanmıştır (Vasileff vd., 2015).

Grafen türevlerinin pHEMA tabanlı hidrojeller üzerindeki etkilerini inceleyen bir diğer önemli çalışmada ise Tabatabaee ve arkadaşları (2022), kemik doku mühendisliği için grafen oksit (GO) ile zenginleştirilmiş pHEMA-jelatin iskeleleri sentezlemişlerdir. Araştırmacılar, grafen türevinin yapıya katılmasıyla hidrojin gözeneklilik oranının, mekanik stabilitesinin ve hücre tutunma kapasitesinin saf pHEMA hidrojellere kıyasla önemli ölçüde arttığını rapor etmişlerdir (Tabatabaee vd., 2022).

Literatürde yer alan çalışmaların büyük bir bölümünde, hidrojel sistemlerinde grafen veya grafen oksit kullanımı üzerine odaklanılmıştır. Bu çalışmada ise, azot katkılı grafenlerin mekanik öğütme yöntemiyle basit ve uygulanabilir bir şekilde sentezlenmesi ve elde edilen yapıların mekanik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Önerilen yöntemin nispeten düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir olması, bu tezin özgün değerini oluşturmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde; gerçekleştirilen deneysel çalışmalar doğrultusunda ihtiyaç duyulan kimyasal reaktifler, sentez ve karakterizasyon aşamalarında kullanılan laboratuvar cihazları ile hedeflenen malzemelerin elde edilmesinde izlenen deneysel yöntemler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Ekipmanlar

Grafen ve NG tabanlı hidrojellerin sentezlenmesi aşamasında yararlanılan grafit, melamin, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), amonyum persülfat (APS) ve $H_2O_2/N,N,N',N'$ -tetrametiletildiamin (TEMED) Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Söz konusu tüm kimyasal bileşenler, ticari formlarında belirtilen özellikleriyle, herhangi bir ek saflaştırma veya modifikasyon işlemine gerek duyulmadan doğrudan deneysel süreçlere dahil edilmiştir. Deneylerin her aşamasında kullanılan ultra saf su, Millipore Direct-Q 3UV arıtma cihazı vasıtasıyla laboratuvar ortamında anlık olarak üretilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

NG sentezi sürecinde mekanik enerjinin kontrolü ve homojen bir dağılımın sağlanması amacıyla Fritsch Planetary Mono Mill PULVERISETTE 6 classic line model gezegensel bilyeli öğütücü kullanılmıştır. NG'nin yapısal özellikleri Renishaw inVia Reflex Konfokal Raman Mikroskobu ve X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) (PHI 5000 VersaProbe) ile analiz edilirken, morfolojik özellikleri Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) (Zeiss GeminiSEM 500) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) (Park System XE7) ile incelenmiştir.

Bu çalışma sonucunda elde edilen hidrojel kompozitlerin yapısal özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) ve Renishaw inVia Reflex Konfokal Raman Mikroskobu ile belirlenmiştir. Ayrıca Hidrojellerin elektriksel karakterizasyonu, Keithley 2450 SourceMeter (SMU) ile Lucas Labs 302 manuel probe station kullanılarak yapılmıştır. Hidrojellerin mekanik ölçümleri ise Dinamik Mekanik Analiz (DMA 8000) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. Azot Katkılı Grafen Sentezi

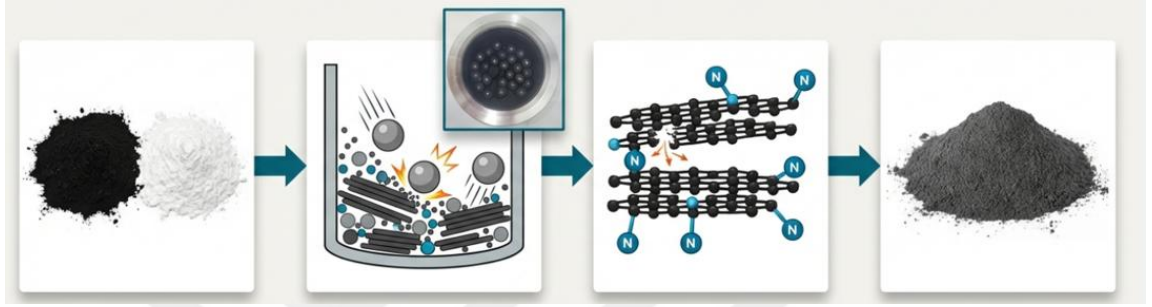
NG sentezi, literatürde karbon tabakalarının katmanlarına ayrılması ve eşzamanlı kimyasal katkılama potansiyeli en yüksek tekniklerden biri olan yüksek enerjili gezegensel bilyeli öğütme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sentez süreçleri için Fritsch PULVERISETTE 6 model cihaz kullanılmıştır. Öğütme işlemleri sırasında yüksek kinetik enerjiden kaynaklanabilecek aşınmaları önlemek ve numuneye metalik safsızlık (kontaminasyon) geçişini engellemek amacıyla, yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip Titanyum Karbür (TiC) öğütme haznesi ve aynı malzemeden üretilmiş bilyeler tercih edilmiştir.

Mekanokimyasal reaksiyonun kinetiğini ve grafen yapısındaki kusur oluşumunu (amorfizasyon) doğrudan etkileyen öğütme parametreleri sistematik olarak belirlenmiştir. Öğütme medyası olarak, çapı yaklaşık 10 mm olan 20 adet TiC bilye kullanılmıştır. Yapılan hassas tartımlar sonucunda tek bir bilyenin kütlesi 7,85 g olarak ölçülmüş ve sistemde kullanılan 20 adet bilyenin toplam kütlesi 157 g olarak hesaplanmıştır.

Sentez sürecinde karbon öncülü olarak grafit ve azot kaynağı olarak melamin kullanılmış olup, bu iki madde kütlece 1:10 oranında (0,91 g grafit ve 9,09 g melamin olmak üzere toplam 10,00 g) tartılarak öğütme haznesine eklenmiştir. Bu süreçte bilyelerin toza uyguladığı kinetik enerjinin verimliliğini ifade eden "Bilye-Toz Kütle Oranı" (Ball-to-Powder weight Ratio- BPR) hesaplanmıştır. Toplam 157 g bilye kütlesine karşılık hazneye 10,00 g toz karışımı eklenmiş ve sistemin BPR değeri 15,7:1 olarak sabitlenmiştir. Gerçekleştirilen bu mekanokimyasal sentez sürecinin şematik aşamaları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Mekanik enerjinin sisteme homojen bir şekilde aktarılabilmesi ve sentez parametrelerinin optimizasyonu için ön denemelerde farklı dönüş hızları (250 rpm ve 500 rpm) test edilmiştir. Yüksek devirlerde (500 rpm) karşılaşılan aşırı ısınma ve ürünün topaklanması problemleri nedeniyle (bu durum ve termal kamera ölçümleri Bölüm 4.1'de detaylıca incelenmiş ve görselleştirilmiştir), sistemin termal/mekanik stabilitesini koruyan ve eksfoliasyon için ideal enerjiyi sağlayan 250 rpm dönüş hızı, tüm sentez süreçleri için optimize edilmiş parametre olarak belirlenmiştir. Deneyler, grafitin katmanlarına ayrılması ve azot atomlarının karbon kafesine (piridinik ve pirolik formlarda) difüzyon süresini optimize etmek adına 250 rpm hızında 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 saatlik farklı zaman dilimlerinde gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen NG tozlarının yapısında kalması muhtemel olan reaksiyona girmemiş fazla melaminin ve diğer safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla, numuneler 100°C sıcaklıktaki saf su ile ardışık olarak yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra elde edilen süspansiyon filtre kâğıdından geçirilerek süzölmüş ve 60°C'ye ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Kurutulan bu aktif nanotozlar, bir sonraki aşama olan hidrojel sentezi ve karakterizasyon analizleri için hava sızdırmaz kaplarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1. Grafite ve azot kaynağı kullanılarak bilyeli öğütme yöntemiyle azot katkılı grafen (NG) sentezinin şematik gösterimi.

3.4. Azot Katkılı Grafen Kompozitlerin Hazırlanması

Azot katkılı grafen kompozitlerin hazırlanması için Pincher ve arkadaşları tarafından yapılan pHEMA hidrojel sentez yöntemi kullanılmıştır (Pincher vd., 2019) Hidrojel kompozitin hazırlanması için serbest radikal polimerizasyonu yönteminden faydalanılmıştır.

Hidrojel sentezinde ana monomer olarak 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), çapraz bağlayıcı olarak ise etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) tercih edilmiştir. Çalışmada, çapraz bağlayıcı yoğunluğunun ve grafen içeriğinin yapısal özelliklere etkisini incelemek amacıyla iki farklı ana matris (X10 ve X20) ve beş farklı grafen konsantrasyonu (0, 1, 2, 4 ve 8 mg/mL) kullanılmıştır.

Sentez prosedürü kapsamında, belirlenen oranlardaki HEMA ve EGDMA karışımına 163 µL hacminde farklı konsantrasyonlara sahip grafen çözeltileri ilave edilmiştir. Karışım, bileşenlerin homojen dağılımını sağlamak amacıyla manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Homojenizasyon işleminin ardından, polimerizasyonu başlatmak ve hızlandırmak için karışıma sırasıyla 10 µL amonyum persülfat (APS) ve 32 µL tetrametiletildiamin (TEMED) eklenmiştir.

Hazırlanan ön-polimer çözeltisi yuvarlak plastik petri kaplarına aktarılmış ve polimerizasyon işleminin tamamlanması için 60 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat jelleşmeye bırakılmıştır. Jelleşme sürecinin ardından elde edilen numuneler, gözenekli yapılarının korunması amacıyla 48 saat süren liyofilizasyon (dondurarak kurutma) işlemine tabi tutularak analiz ve uygulamalara hazır hâle getirilmiştir (Şekil 3.3 ve Şekil 3.4). Deney setinde kullanılan numunelerin kodlamaları ve içerik detayları Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

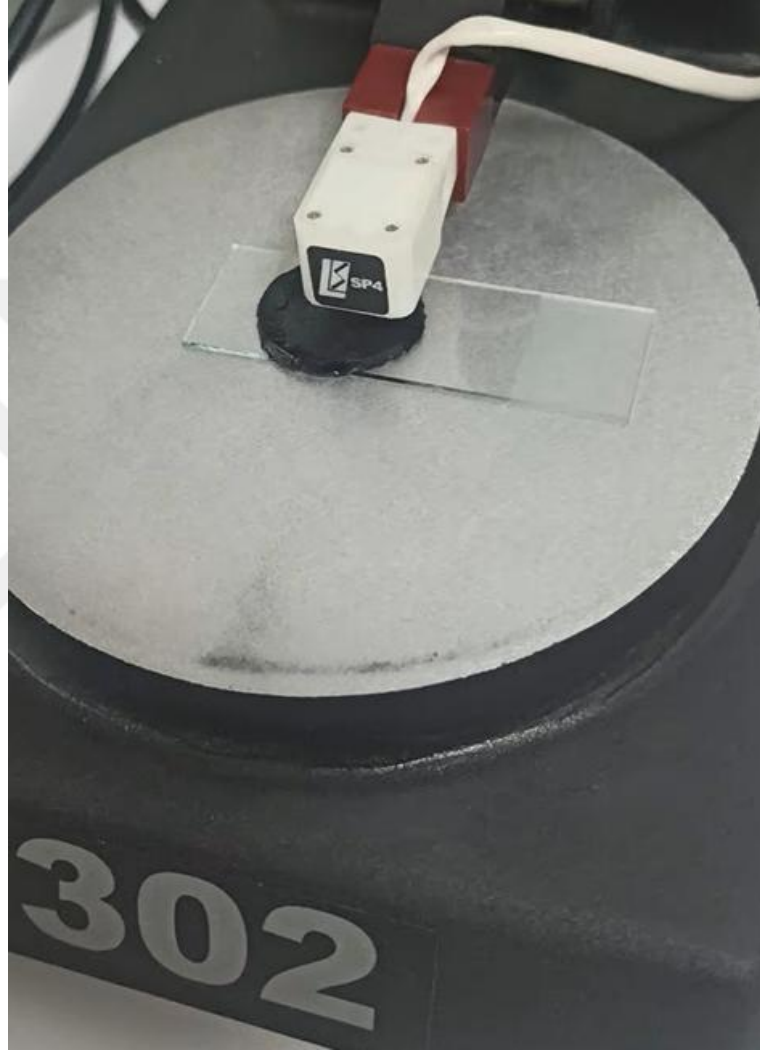
Çizelge 3.1. HEMA/EGDMA bazlı hidrojellerin sentezinde kullanılan monomer, çapraz bağlayıcı ve grafen çözeltisi miktarları.

Numune Kodu	Matris Oranı (HEMA/EGDMA)	Grafen Kons. (mg/mL)	HEMA (μL)	EGDMA (μL)	Grafen Çöz. (μL)
X20-G0	20/1	0	1530,3	119,7	0
X20-G1	20/1	1	1530,3	119,7	163
X20-G2	20/1	2	1530,3	119,7	163
X20-G4	20/1	4	1530,3	119,7	163
X20-G8	20/1	8	1530,3	119,7	163
X10-G0	10/1	0	1426,9	223,1	0
X10-G1	10/1	1	1426,9	223,1	163
X10-G2	10/1	2	1426,9	223,1	163
X10-G4	10/1	4	1426,9	223,1	163
X10-G8	10/1	8	1426,9	223,1	163

3.5. Elektriksel Ölçüm Yöntemi

Sentezlenen NG katkılı kompozit hidrojellerin elektriksel iletkenlik ve direnç özelliklerinin belirlenmesi amacıyla dört uçlu prob yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler, akım-voltaj (I-V) karakterizasyonunda yüksek hassasiyete sahip Keithley 2450 SourceMeter (SMU) cihazına entegre edilmiş Lucas Labs 302 manuel prob istasyonu ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Numune ile problar arasındaki temas direncini ve kablo dirençlerini ortadan kaldırarak malzemenin gerçek yüzey direncini (R_s) en düşük hata payıyla ölçebilmek için elektriksel karakterizasyon sürecinde geleneksel iki uçlu ölçümler yerine dört uçlu prob (SP4 ölçüm başlığı) tekniği tercih edilmiştir. Ölçüm sırasındaki elektriksel kaçakları (parasitic leakage currents) önlemek ve uygulanan akımın tamamen numune üzerinden geçmesini sağlamak amacıyla, Şekil 3.2’de görüldüğü gibi hidrojel numuneleri prob istasyonunun metal tablası yerine elektriksel olarak yalıtkan bir cam altlık (lam) üzerine yerleştirilerek test edilmiştir. Test prosedürü

kapsamında, prob başlığındaki dıştaki iki uçtan numuneye 10 mA ve 100 mA olmak üzere iki farklı sabit doğru akım (DC) uygulanmış ve içteki iki uç arasındaki potansiyel fark (voltaj düşüşü) Keithley 2450 cihazı ile kaydedilmiştir. Elde edilen akım-voltaj verileri doğrultusunda numunelerin yüzey dirençleri Ohm/kare (Ω/sq) cinsinden hesaplanarak raporlanmıştır.



Şekil 3.2. Dört uçlu prob (four-point probe) istasyonu ve cam altlık kullanılarak NG-hidrojel numunesinin elektriksel yüzey direncinin ölçülmesi.

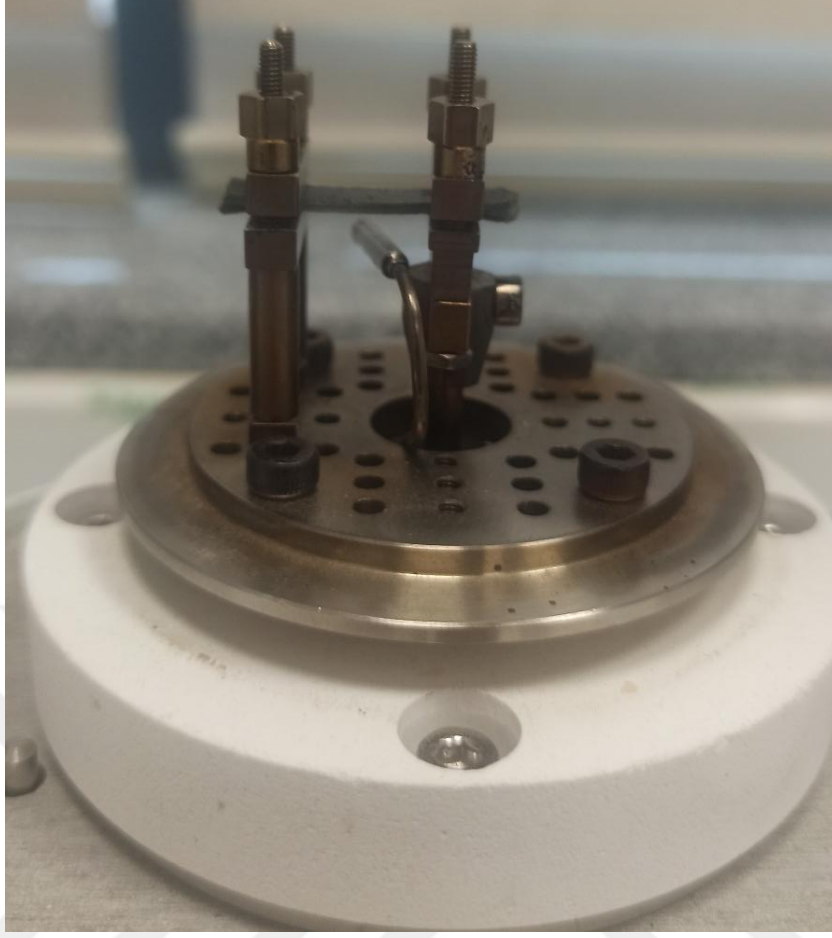
3.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Yöntemi

Sentezlenen NG katkılı kompozit hidrojellerin viskoelastik özellikleri, sertlikleri ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), PerkinElmer DMA 8000 model dinamik mekanik analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler, polimerik şerit ve filmlerin test edilmesinde

en yüksek hassasiyeti sağlayan tekli konsol (single cantilever) bükme modunda gerçekleştirilmiştir.

Test öncesinde, dairesel formda sentezlenen ve liyofilize edilen hidrojel numuneleri, cihazın çenelerine tam uyum sağlayacak şekilde kesilerek yaklaşık 30 mm x 10 mm x 3,5 mm (uzunluk x genişlik x kalınlık) boyutlarında dikdörtgen şeritler formuna getirilmiştir. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi numuneler çeneye yerleştirildikten sonra, termomekanik davranışlarını incelemek üzere sıcaklık taraması testi uygulanmıştır. Ölçümler, oda sıcaklığından (yaklaşık 25 °C) başlanarak, hidrojellerin camsı geçiş davranışını kapsayacak şekilde 180 °C sıcaklığa kadar 3 °C/dk kontrollü ısıtma hızıyla yürütülmüştür.

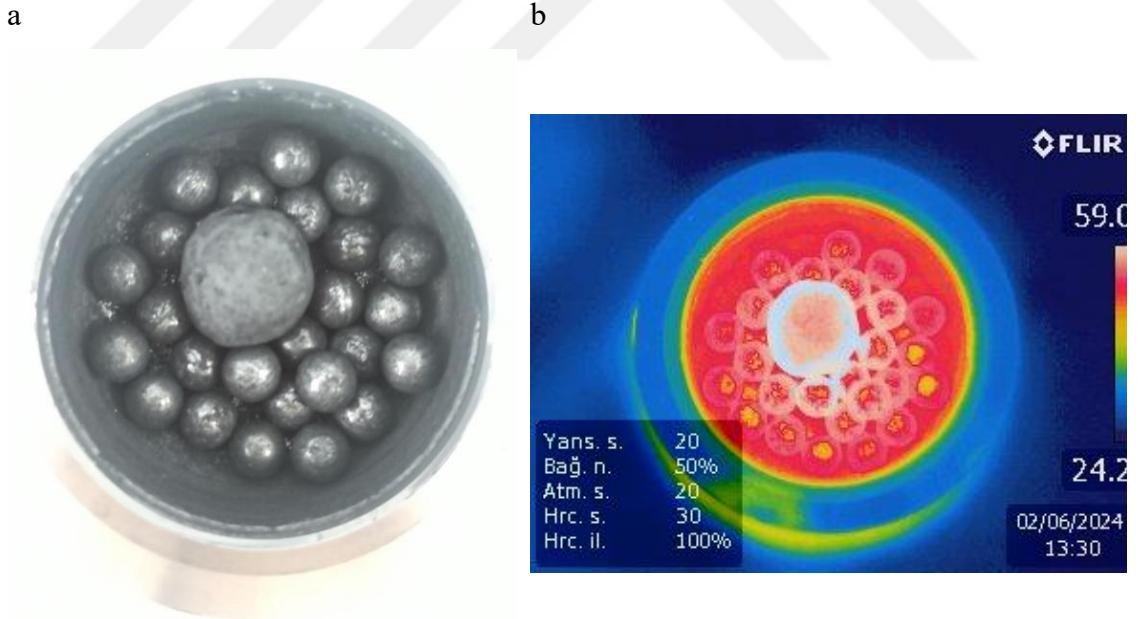
Ölçüm süresince numuneye sabit bir frekansta dinamik bir sinüzoidal gerilim uygulanmış ve cihazın sensörleri aracılığıyla sıcaklığın bir fonksiyonu olarak malzemenin Depolama Modülü (E'), Kayıp Modülü (E'') ve sönümleme faktörü ($\tan \delta$) değerleri anlık olarak kaydedilmiştir. Elde edilen verilerdeki depolama modülü düşüşleri ve $\tan \delta$ eğrilerindeki tepe noktaları kullanılarak numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) tespit edilmiş; böylece grafen katkısının polimer ağındaki serbest hacim ve zincir hareketliliğine olan etkisi kantitatif olarak ortaya konmuştur.



Şekil 3.3. Dinamik mekanik analiz (DMA) cihazı ve tekli konsol (single cantilever) bükme modunda hidrojel numunesinin yerleşimi

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Sentezlenen Azot Katkılı Grafen (NG) yapılarının karakterizasyonundan önce, üretim sürecinin verimliliğini doğrudan etkileyen mekanik öğütme hızı (rpm) optimize edilmiştir. 500 rpm gibi yüksek devir hızlarında yapılan ön denemelerde, öğütme haznesi içerisinde aşırı ısınma (overheating) meydana geldiği tespit edilmiştir. Termal kamera ile yapılan ölçümlerde, 500 rpm devir hızının sistemde ciddi bir termal birikime yol açtığı kayıt altına alınmıştır (Şekil 4.1a). Bu aşırı kinetik enerji ve kontrolsüz sıcaklık artışı, toz partiküllerinin birbirine kaynamasına (soğuk kaynak) ve malzemenin hazne içerisinde büyük, sert ve küresel bir kütle halinde topaklanmasına (agglomeration) neden olmuştur (Şekil 4.1b). Sentezlenen ürünün hedeflenen nano boyutlu toz formunu kaybederek tek bir katı kütleyle dönüşmesi için 500 rpm devir hızının olmadığı değerlendirilmiştir. Bu nedenle yapısal bütünlüğün korunduğu ve termal/mekanik stabilitenin sağlandığı 250 rpm hızı optimum parametre olarak belirlenmiş ve tüm karakterizasyon analizlerine (SEM, Raman, XPS) bu hızda sentezlenen numuneler üzerinden devam edilmiştir. Daha düşük rpm değerleri ise öğütme işlemi için yetersiz kalmıştır.

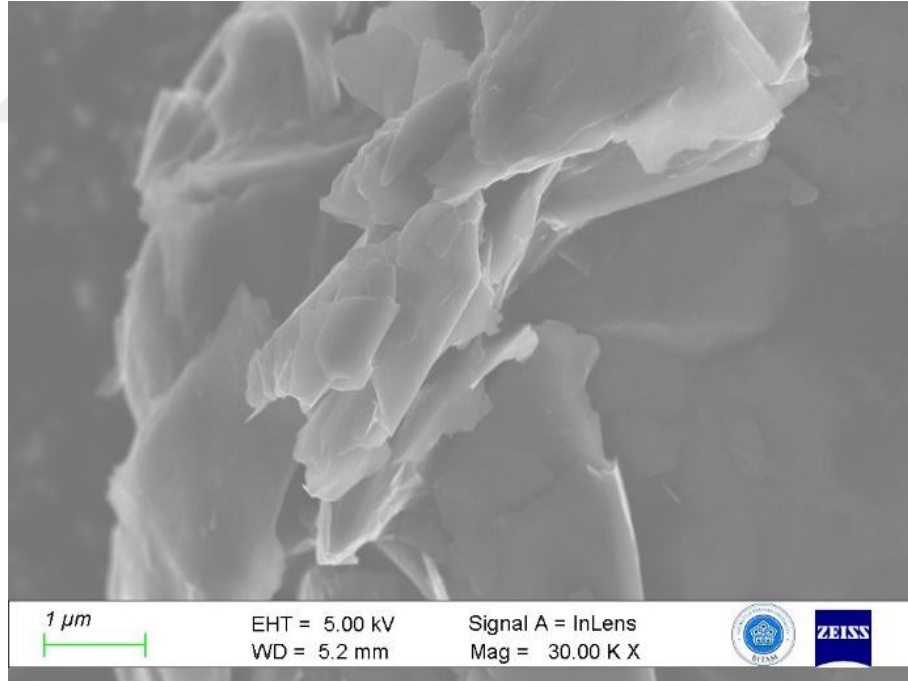


Şekil 4.1. Sentez parametrelerinin optimizasyonu: (a) yüksek kinetik enerji ve ısı birikimi sonucu soğuk kaynaklanma ile topaklanan numunenin görünümü (b) 500 rpm devir hızında öğütme haznesinde oluşan aşırı ısınmanın termal kamera görüntüsü.

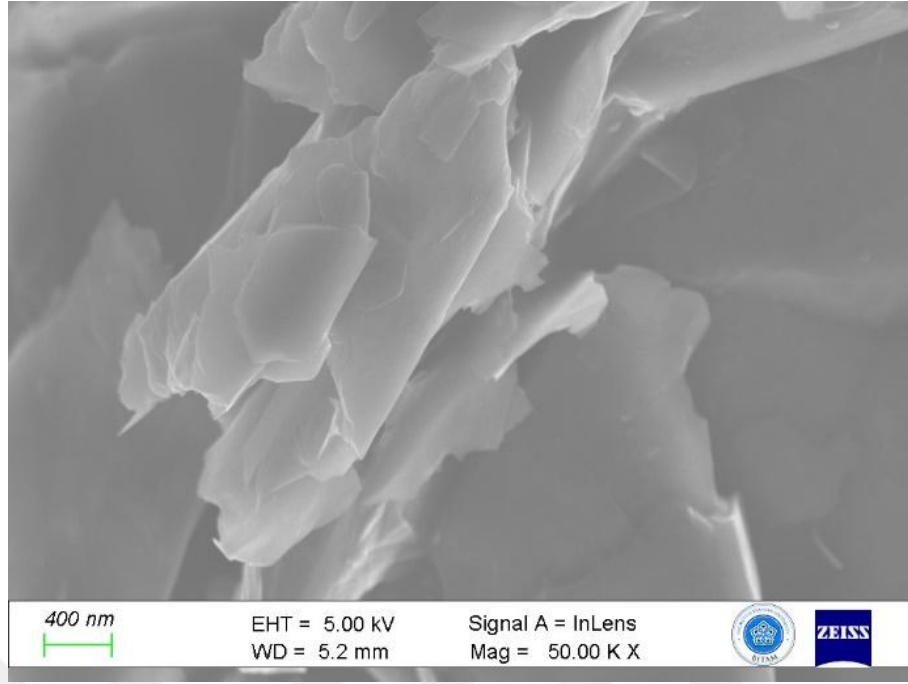
4.1. NG Karakterizasyonu

Bu çalışmada sentezlenen NG yapılarının morfolojik, topografik, yapısal ve kimyasal özelliklerinin detaylı bir şekilde aydınlatılması amacıyla detaylı karakterizasyon tekniklerine başvurulmuştur. Sentezlenen malzemenin yüzey morfolojisini, katmanlaşma eğilimini ve genel yapısını görüntülemek için Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Ham grafit numunesine ait FESEM görüntüleri Şekil 4.2 ve 4.3'te sunulmuştur. Bu görüntüler incelendiğinde, malzemenin mikrometre boyutlarında, kalın ve çok katmanlı bir istiflenme (stacking) sergilediği görülmektedir. Grafit levhaları, aralarındaki güçlü Van der Waals etkileşimleri nedeniyle birbirine sıkıca tutunmuş bloklar halindedir. Yüzey morfolojisi genel olarak düz ve pürüzsüzdür; kenar hatları ise keskin ve belirgindir. Bu "yığın" (bulk) yapı, grafitin düşük yüzey alanına sahip olduğunu ve katmanların henüz ayrılmadığını doğrulamaktadır.

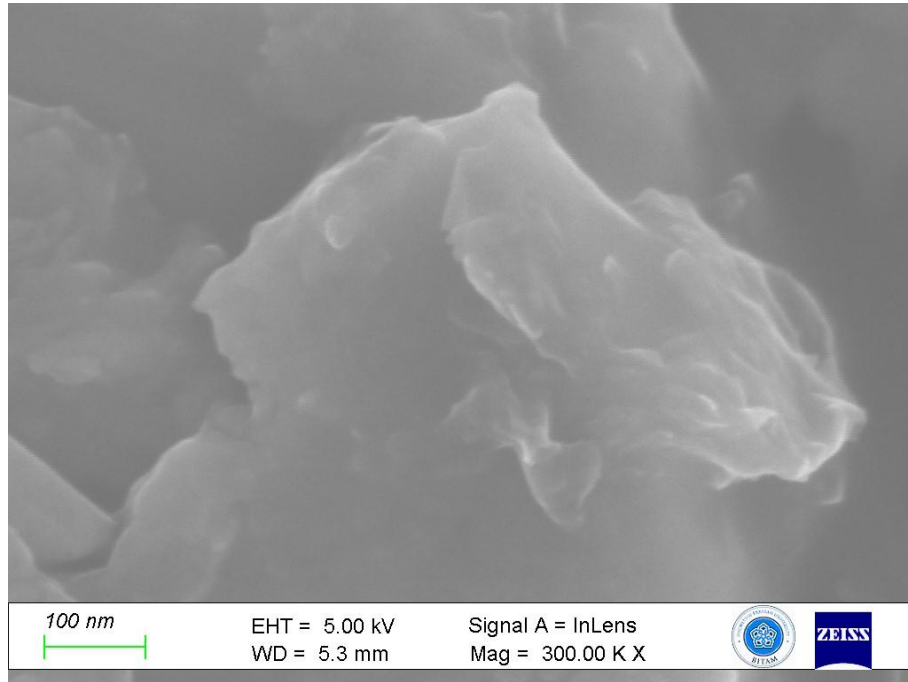


Şekil 4.2. Grafit numunesinin 30k büyütme oranındaki FE-SEM görüntüsü

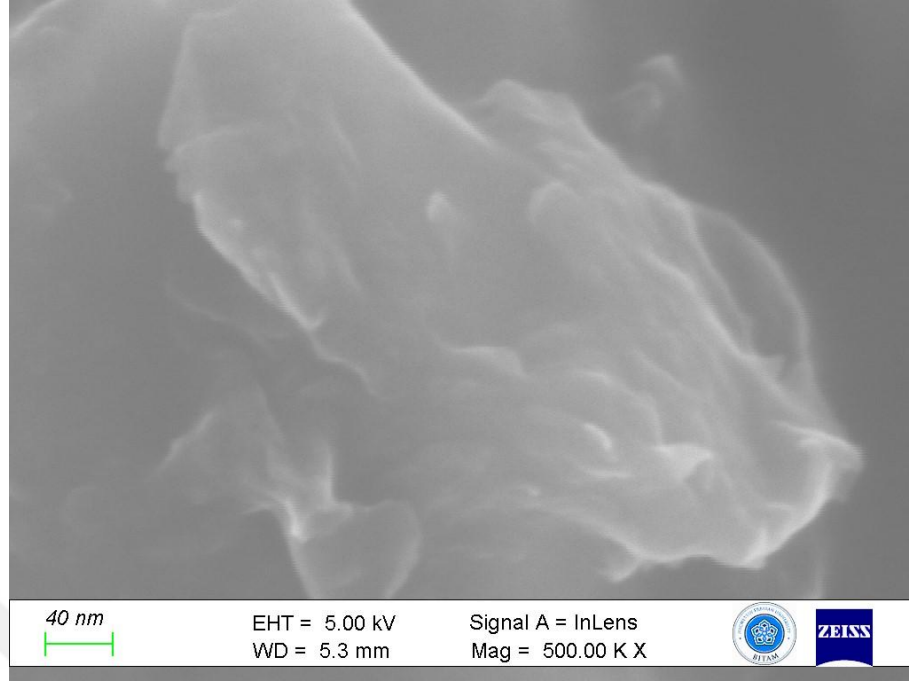


Şekil 4.3. Grafit numunesinin 50k büyütme oranındaki FE-SEM görüntüsü

Buna karşın, mekanik öğütme ve azot doping işlemi sonrası elde edilen NG numunelerinin FESEM görüntüleri morfolojide meydana gelen dramatik değişimi gözler önüne sermektedir (Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.). Grafitin o düzenli ve kalın yapısı tamamen bozularak, yerini katmanların birbirinden ayrıldığı (eksfolyasyon), çok daha ince, tül benzeri ve şeffaf görünümlü yapılara bırakmıştır.



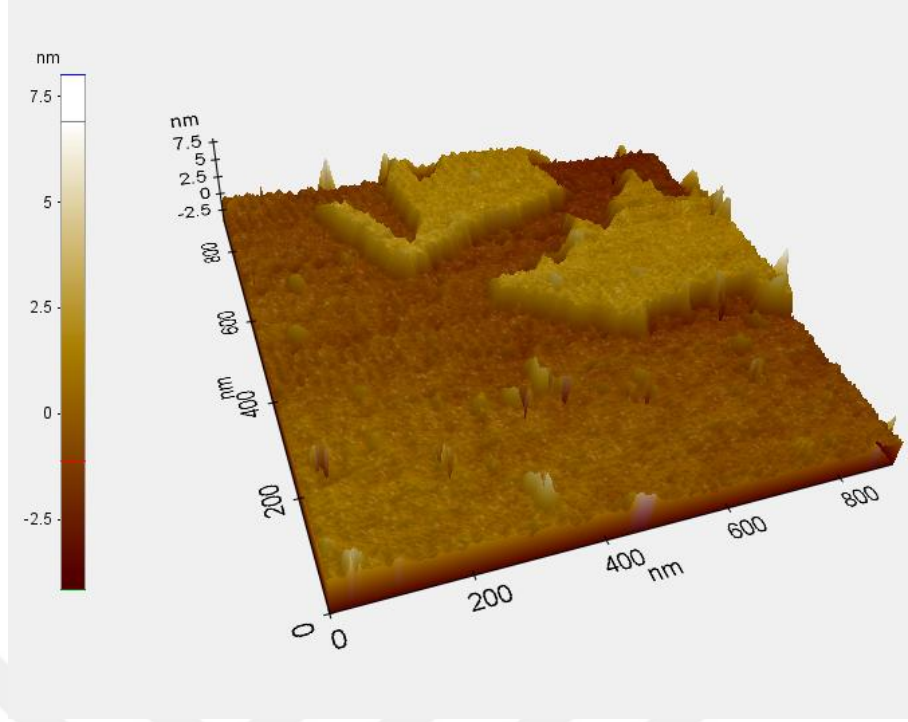
Şekil 4.4. NG numunesinin 300k büyütme oranındaki FE-SEM görüntüsü



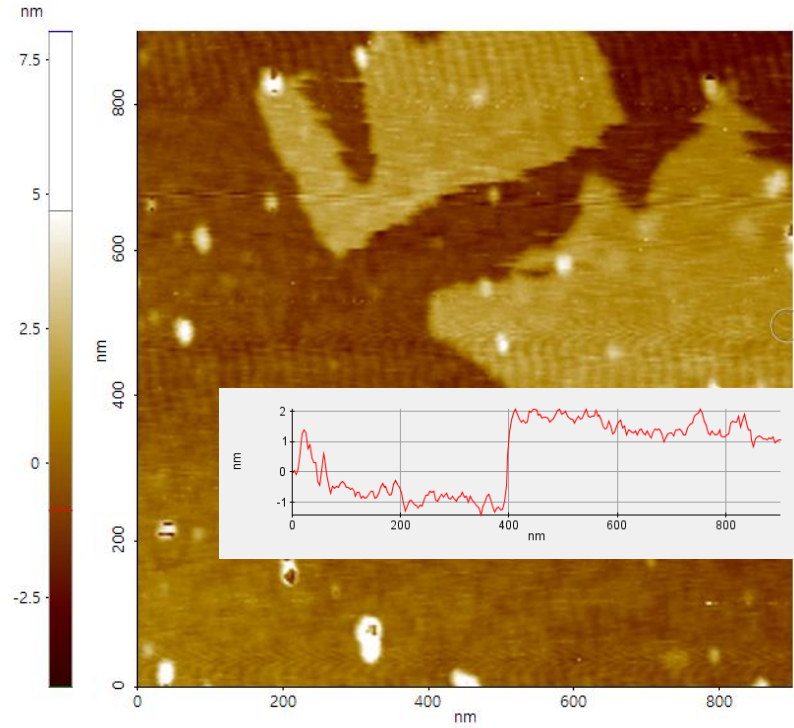
Şekil 4.5. NG numunesinin 500k büyütme oranındaki FE-SEM görüntüsü

FESEM görüntülerinde, NG'nin en belirgin karakteristik özelliği, grafen levhalarındaki buruşmalar, kıvrımlar ve dalgalanmalardır. Levhalar genellikle çarşaf benzeri bir morfoloji sergilemektedir. Bu yapının oluşumunun iki temel nedeni bulunmaktadır. Birinci etken mekanik işlemlerdir. Öğütme sırasında uygulanan yüksek enerjili kesme kuvvetleri, grafit katmanlarını bir arada tutan zayıf van der Waals bağlarını kırarak tabakaların ayrışmasına yol açmaktadır. İkinci etken ise azot atomlarının doping etkisidir. C–N bağlarının oluşumu, sp^2 hibridize düzlemsel yapıda yerel bozulmalara ve gerilimlere neden olmaktadır. Bu iki boyutlu (2D) grafen tabakaları, yüzey enerjisini minimize etmek ve termodinamik kararlılığı sağlamak amacıyla kendiliğinden kıvrılma eğilimi göstermektedir.

Ayrıca, NG levhalarının katman sayısını, kalınlığını ve morfolojik özelliklerini daha detaylı incelemek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ölçümleri kullanılmıştır (Şekil 4.6.). AFM profil analizine göre grafen tabakalarının kalınlığı yaklaşık 2 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.7.). Tek katman grafenin kalınlığı yaklaşık 0,34 nm olduğundan sentezlenen NG yapısı yaklaşık 5-6 katmanlı olduğu ortaya konmuştur.



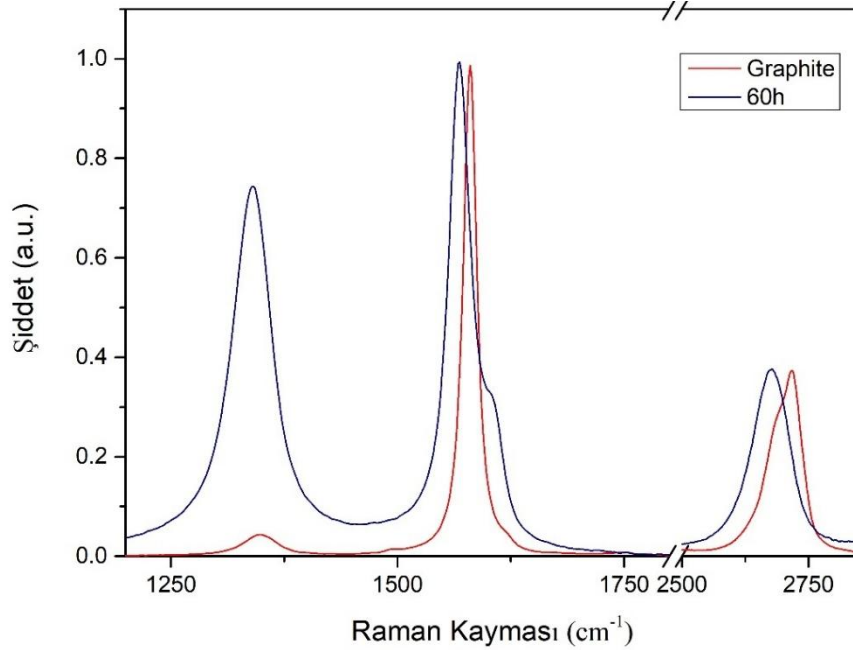
Şekil 4.6. NG'nin AFM görüntüleri



Şekil 4.7. NG'nin AFM kalınlık görüntüleri

Karbon kafes yapısındaki düzensizlikleri, kristalite kalitesini ve heteroatom katkılamanın (doping) yarattığı yapısal kusurları tespit etmek amacıyla ise Raman Spektroskopisi analizinden yararlanılmıştır. Şekil 4.8'de, grafit ve 60 saatlik mekanik

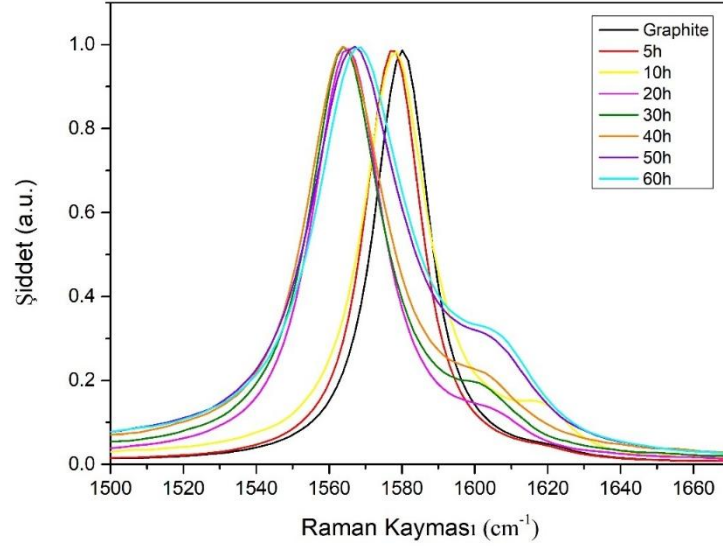
öğütme kullanılarak sentezlenen NG ait Raman spektrumu verilmiştir. Şekil 4.8’te sunulan Raman spektrumları incelendiğinde, başlangıç malzemesi olan grafit ile 60 saatlik mekanik öğütme sonrası elde edilen NG arasında belirgin farklılıklar olduğu görülmektedir. Grafitte ait spektrumda oldukça zayıf olan D bandı şiddetinin, 60 saatlik işlem sonrasında belirgin bir artış göstermesi, mekanik öğütme etkisiyle yapıda kusurların ve fonksiyonel grupların oluştuğunu ve azot katkılmasının başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. Yapıdaki düzensizliğin bir göstergesi olan I_D/I_G oranındaki artış ise, karbon iskeletindeki sp^2 alanlarının küçüldüğünü ve heteroatom entegrasyonu için uygun kusurlu bölgelerin meydana geldiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.8. Grafit ve 60 saatlik mekanik öğütme kullanılarak sentezlenen NG ait Raman spektrumu gösterilmektedir.

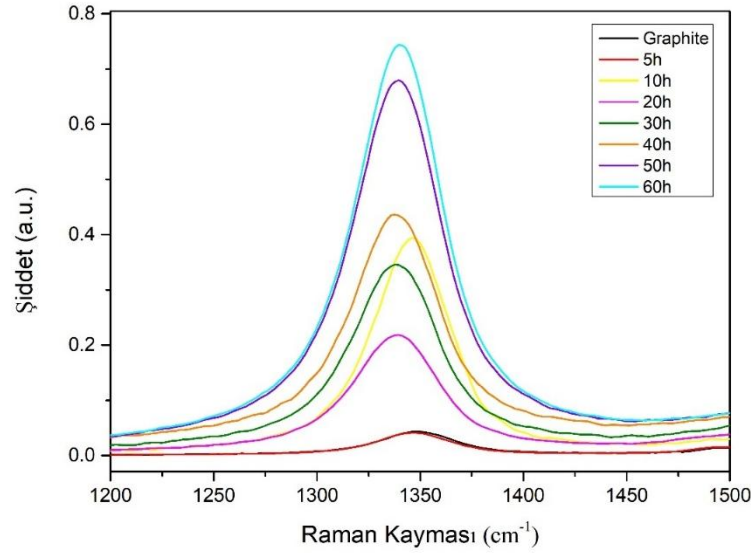
Farklı öğütme sürelerinin grafen yapısı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla elde edilen G bandı spektrumları karşılaştırıldığında, öğütme süresinin artışıyla birlikte karakteristik G pikinde belirgin değişimler olduğu görülmektedir (Şekil 4.9). Saf grafitte yaklaşık 1581 cm^{-1} konumunda keskin bir tepe veren G bandının, 5 saatten 60 saate kadar uygulanan öğütme işlemleri sonucunda kademeli olarak daha düşük dalga sayılarına doğru kaydığı tespit edilmiştir. Özellikle 60 saatlik öğütme sonunda pikin yaklaşık 1565 cm^{-1} bölgesine gerilemesi ve belirgin biçimde genişlemesi, mekanik enerjinin etkisiyle karbon tabakalarındaki sp^2 ağında bozulmalar meydana geldiğini ve azot atomlarının yapıya entegrasyonu sonucunda kimyasal gerilmenin oluştuğunu göstermektedir. Bu

sonuçlar, artan öğütme süresiyle birlikte grafitin daha ince tabakalı ve fonksiyonelleşmiş bir yapıya dönüştüğüne işaret ettiği değerlendirilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı mekanik öğütme sürelerine (5-60 saat) bağlı olarak sentezlenen numunelerin G bandındaki değişimleri gösteren karşılaştırmalı Raman spektrumları.

Şekil 4.10’da sunulan D bandı verilerine göre, 5 saatlik öğütme süresinde grafit yapısının büyük ölçüde korunduğu gözlenirken, sürenin 60 saate çıkarılmasıyla D bandı şiddetinde yaklaşık 15 katlık bir artış meydana gelmiştir. Bu belirgin yükseliş, mekanik öğütme sırasında karbon kafesinde oluşan yapısal kusurların ve buna bağlı olarak azot atomlarının yapıya entegrasyonunun bir göstergesidir. G bandındaki sola kayma ile eş zamanlı olarak gerçekleşen bu D bandı artışı, I_D/I_G oranının yükseldiğini ve malzemenin daha amorf ve yüksek derecede katkılanmış bir nanoyapıya dönüştüğünü göstermektedir (Çizelge 4.1.). Yüksek saatlerde değişimler azalmış olmakla birlikte, daha yüksek öğütmelerde ise artışın değişmediği görülmüştür.



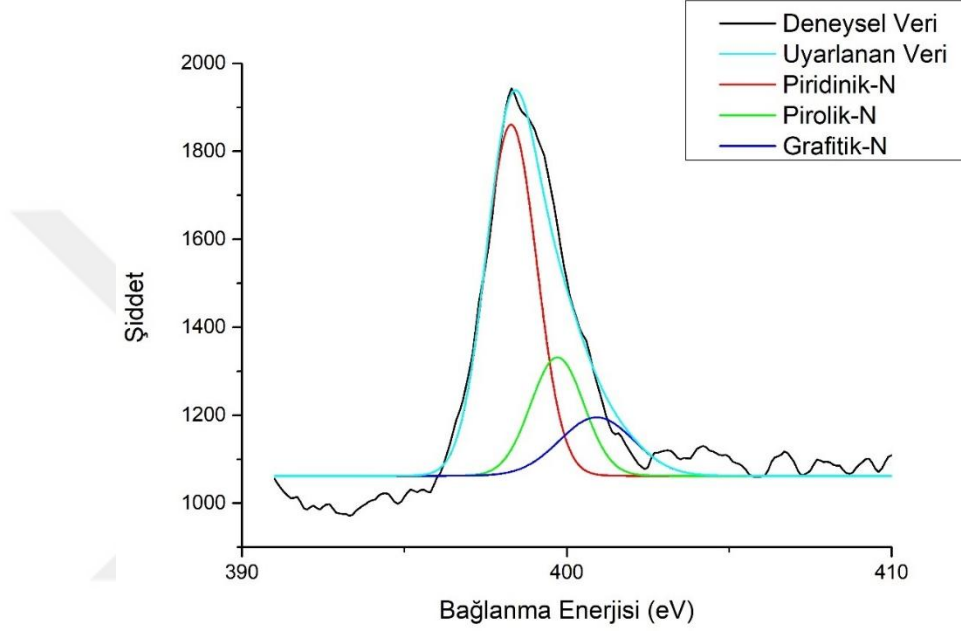
Şekil 4.10. Farklı mekanik öğütme sürelerine (5-60 saat) bağlı olarak sentezlenen numunelerin D bandındaki değişimleri gösteren karşılaştırmalı Raman spektrumları

Çizelge 4.1 Farklı mekanik öğütme sürelerine bağlı olarak numunelerin hesaplanan, I_D/I_G oranları.

Öğütme Süresi	I_D/I_G Oranı
0 Saat	0,04
5 Saat	0,05
10 Saat	0,4
20 Saat	0,22
30 Saat	0,35
40 Saat	0,44
50 Saat	0,68
60 Saat	0,74

Son olarak, yapıya entegre olan azot atomlarının varlığını, elementel bileşimi ve oluşan kimyasal bağ türlerini (piridinik, pirolük, grafitik-N vb.) doğrulamak amacıyla X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizleri yapılmıştır (Şekil 4.11.). NG'nin N1s dekonvolüsyon analizine göre, literatürle uyumlu olarak üç temel azot bileşeni tanımlanmıştır. Yaklaşık 398.2 eV bağlanma enerjisine sahip ilk pik, piridinik azot (pyridinic-N) türüne atfedilmektedir. Piridinik azot, altılı karbon halkalarının kenar bölgelerinde konumlanarak iki karbon atomuna bağlanmakta ve yapıda p-tipi katkılama etkisi oluşturarak elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin oluşumuna katkı sağlamaktadır.

İkinci ve baskın bileşen olan yaklaşık 399.8 eV merkezli pik, beşli halka yapıları içerisinde yer alan pirololik azot (pyrrolic-N) türünü temsil etmektedir. Bu bileşenin varlığı, NG grafinin yüzeyinde yapısal kusurlar ve kenar bölgelerinin bulunduğu işaret etmektedir. Son olarak, yaklaşık 401.4 eV bağlanma enerjisinde gözlenen düşük şiddetli pik, karbon kafesi içerisinde merkezi konumlarda bulunan grafitik azot (graphitic-N) türüne karşılık gelmektedir (Qu vd., 2010; Wei vd., 2009).



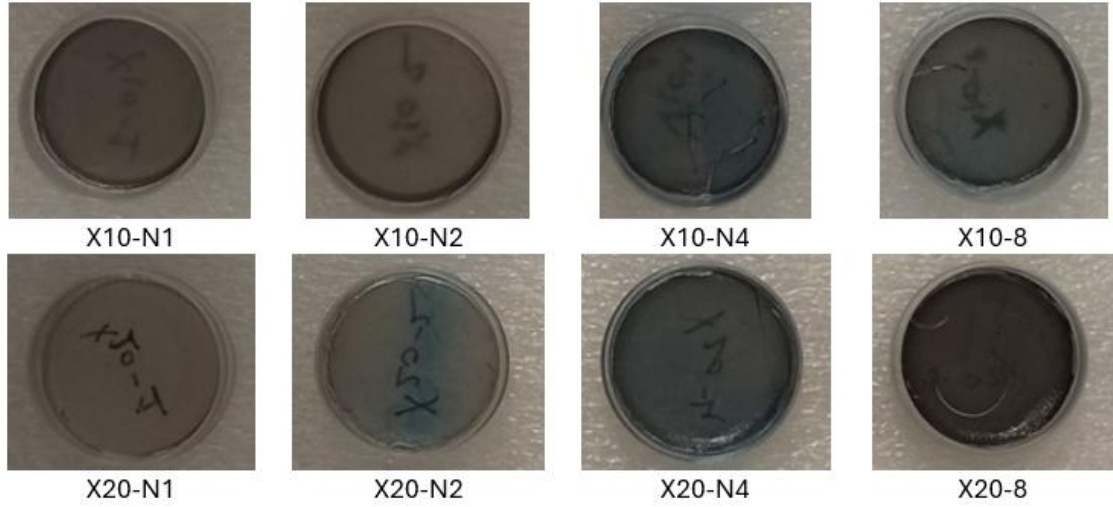
Şekil 4.11. NG'nin XPS N1s spektrumu

4.2 NG Katkılı Hidrojellerin Karakterizasyonu

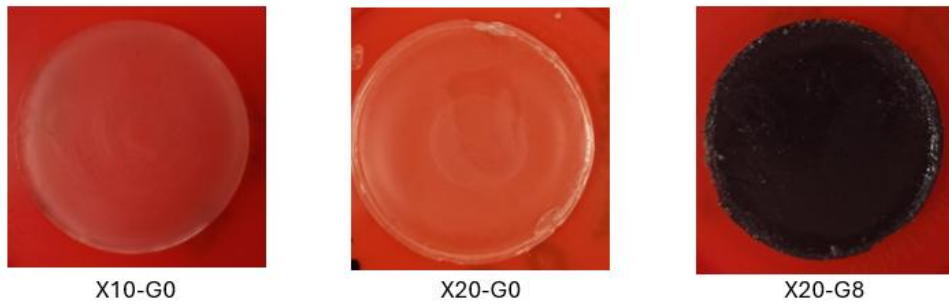
Bölüm 3'te detaylandırılan polimerizasyon yöntemleri doğrultusunda sentezlenen saf pHEMA ve NG içeren kompozit hidrojellerin makroskobik görüntüleri sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te sunulmuştur. Sentez sonrasında kalıplardan çıkarılan ve saflaştırma işlemlerinden geçirilen hidrojellerin fiziksel bütünlüklerini başarıyla korudukları ve karakterizasyon testleri için uygun geometrik (disk/şerit) formda oldukları görülmüştür.

Beklendiği üzere, referans numune olan saf pHEMA hidrojelleri şeffaf/yarı saydam bir renge sahipken, polimer matrisine NG ilavesiyle birlikte numunelerin rengi homojen bir şekilde koyu gri ve siyah tonlara dönüşmüştür. Renk dağılımındaki bu makroskobik homojenlik, hidrofobik karakterdeki grafen tabakalarının hidrofilik polimer

ağı içerisine topaklanmadan başarılı bir şekilde dağıtıldığının ilk fiziksel göstergesi niteliğindedir.



Şekil 4.12. Cam petri kabındaki NG-Hidrojellerin görüntüleri.

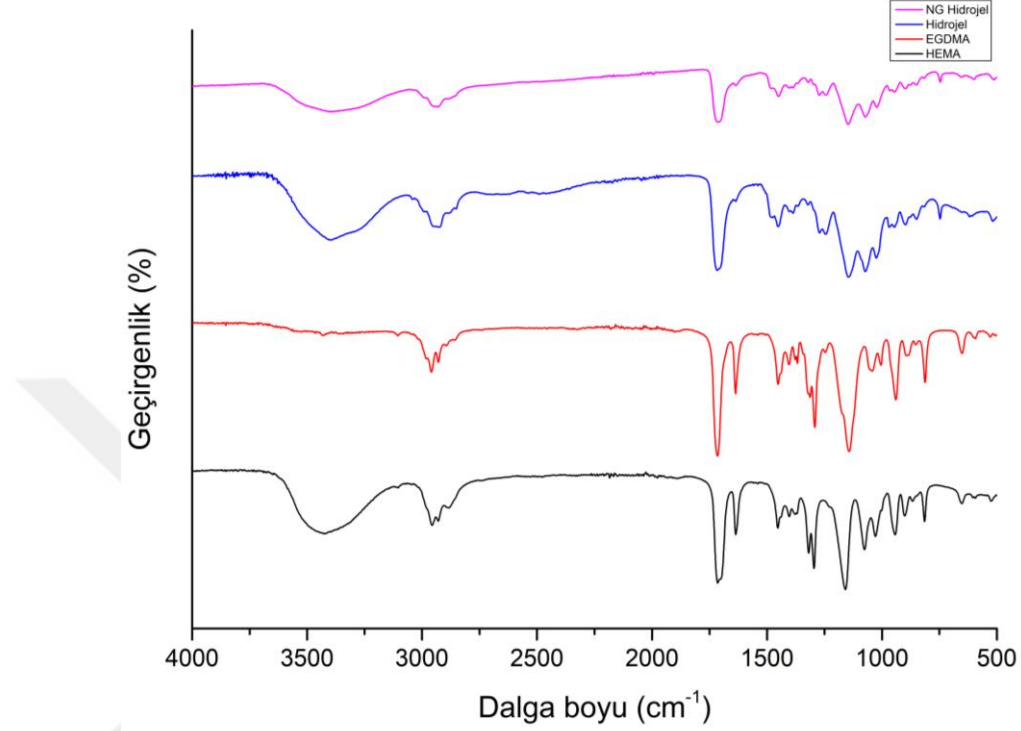


Şekil 4.13. X10-G0, X20-G0 VE X20-G8 hidrojellerin görüntüleri.

60 saat üretilen N Grafenin özelliklerinin daha üstün olması nedeniyle, bu malzeme kullanılarak NG takviyeli pHEMA hidrojel sentezlenmiş ve yapısal özellikleri FT IR ve Raman spektroskopileri ile analiz edilmiştir. Bu analizler, hidrojin fonksiyonel gruplarını, polimerleşme derecesini ve grafen takviyesinin polimer ağı üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

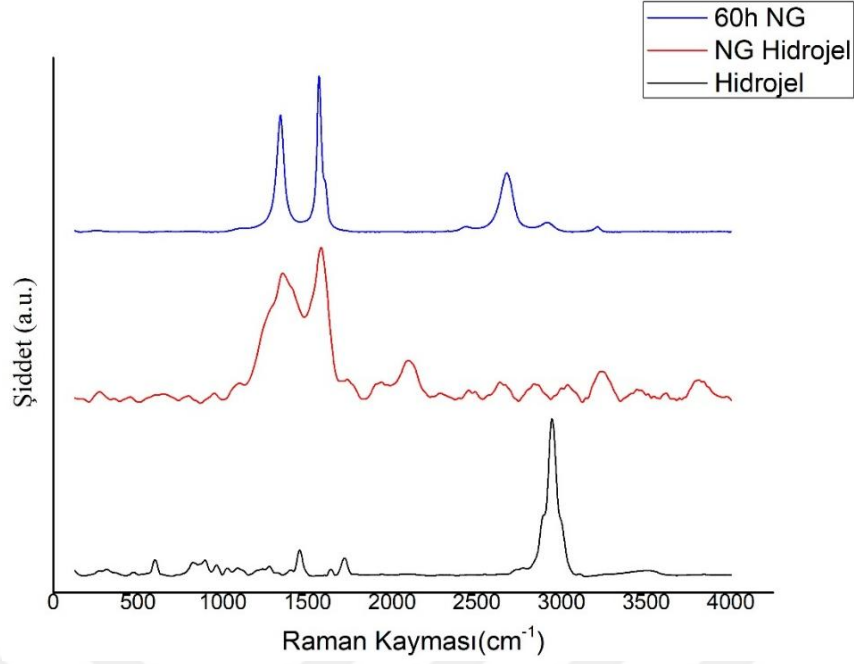
Şekil 4.14.'de verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, pHEMA tabanlı hidrojeller için literatürde tanımlanan karakteristik bantlar net bir şekilde gözlemlenmiştir. Özellikle 1720 cm^{-1} civarındaki keskin ester karbonil ($\text{C}=\text{O}$) piki ile 1150 cm^{-1} bölgesindeki $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmeleri, HEMA monomerinin EGDMA çapraz bağlayıcısı ile başarılı bir şekilde polimerleşerek stabil bir jel ağı yapısı oluşturduğunu göstermektedir. $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş bant ise, literatür verileriyle uyumlu olarak hidroksil ($-\text{OH}$) gruplarının varlığını ve jelin yüksek su tutma kapasitesini

yansıtmaktadır(Kadlecova vd., 2025; Valipour vd., 2021). NG hidrojel numunesinde pik şiddetlerinin saf hidrojele göre bir miktar azalması ise, grafen tabakalarının polimer zincir titreşimlerini kısıtlayan takviye fazı olarak yapıya entegre olmasına atfedilebilir (Tabatabaee vd., 2022).



Şekil 4.14. HEMA monomeri, EGDMA çapraz bağlayıcısı, saf pHEMA ve NG takviyeli pHEMA hidrojellerinin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.15'te 60 h NG tozu, saf hidrojel ve NG takviyeli hidrojele ait Raman spektrumları incelendiğinde, grafen tozuna ait karakteristik piklerin hidrojel matrisi içinde korunduğu görülmektedir. Bununla birlikte, NG hidrojel numunesinde D ve G bantlarının toz formuna kıyasla daha genişlemiş bir karakter sergilemesi, polimerizasyon sonucu oluşan amorf yapıyla uyumlu bir spektral dağılım göstermektedir. Literatürde, grafen oksit ve benzeri grafen türevlerinin Raman spektrumlarında D ve G bantlarının genişlemesi, azalan kristallik ve artan düzensizlik (disorder) ile ilişkilendirilmiş ve hem kristalin (sp^2) hem amorf (sp^3) karbon içeriğinin varlığını göstermiştir (Atef vd., 2025). Bu spektral değişim, grafen tabakalarının pHEMA ağları içerisinde homojen bir şekilde hapsoldüğünü ve hibrit sistemin viskoelastik doğasının bir göstergesini sunmaktadır.



Şekil 4.15. NG, NG hidrojel ve hidrojele ait Raman spektrumu gösterilmektedir.

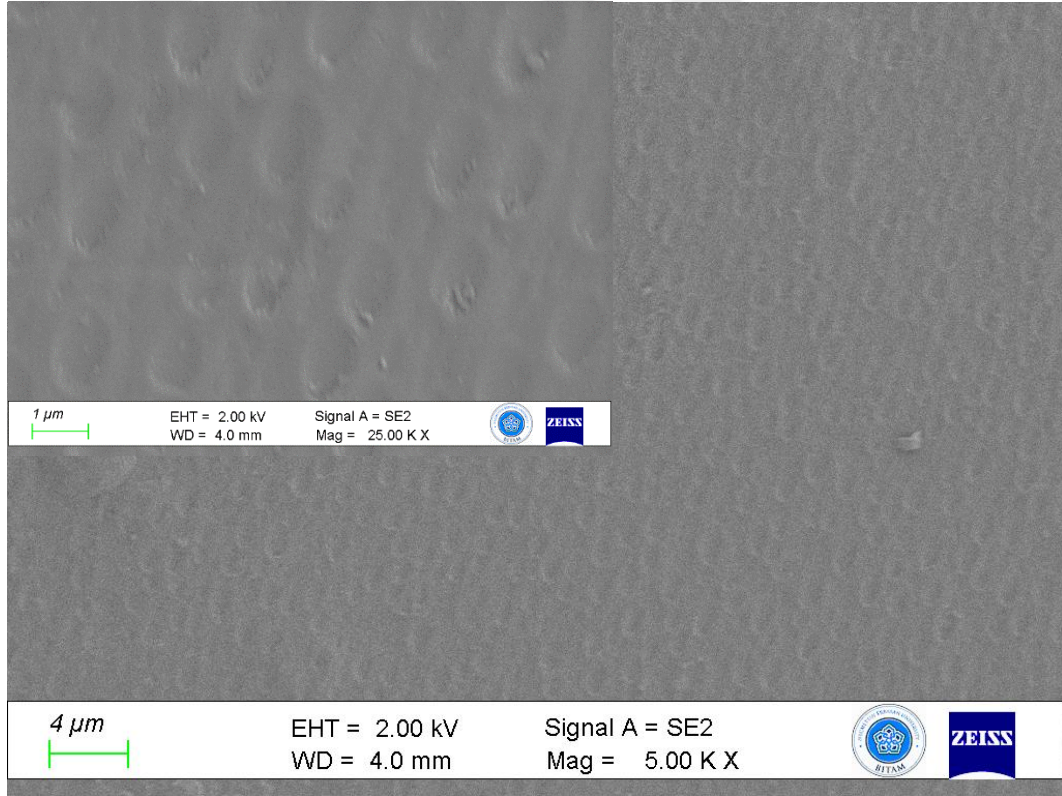
4.2.1 NG katkılı hidrojellerin FESEM görüntüleri

Sentezlenen saf pHEMA ve NG katkılı hibrit hidrojellerin morfolojik yapılarını ve nanodolgu maddesinin matris üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla FESEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin dondurarak kurutma işlemi sonrasında elde edilen 5.000x ve 25.000x büyütme oranlarındaki mikrografları sunulmuştur.

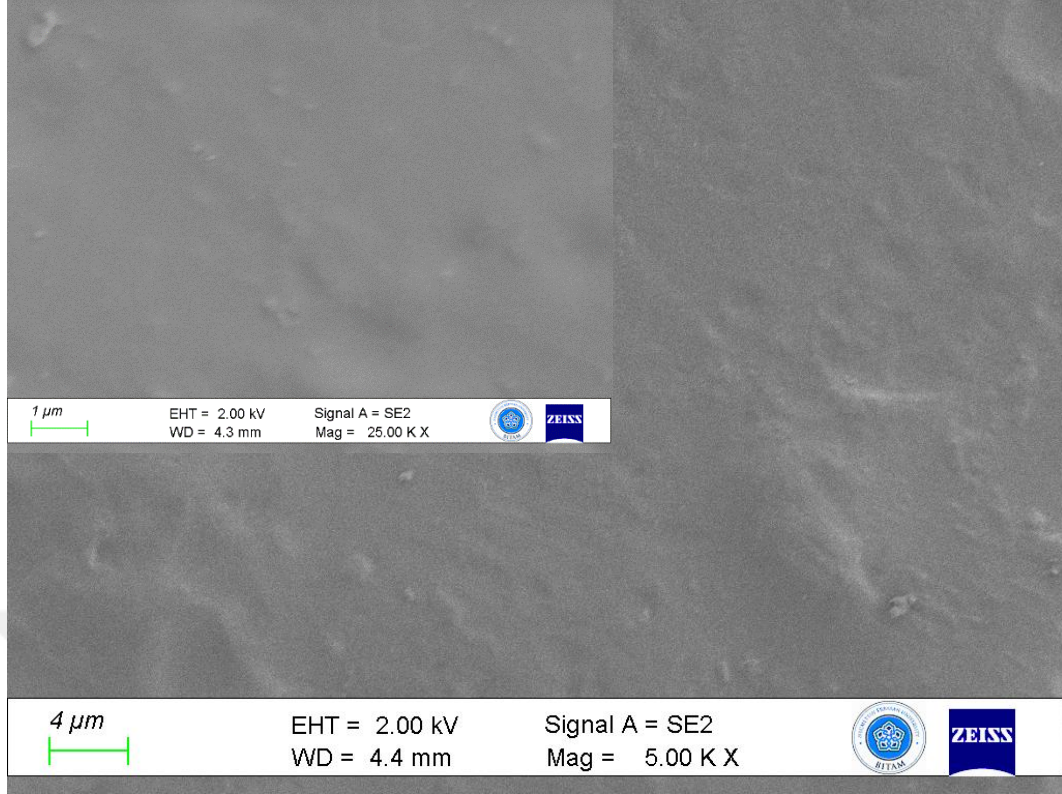
Saf pHEMA hidrojel numunesine (X10-G0) ait Şekil 4.16'da büyütme görüntü incelendiğinde, hidrojellerin doğasına uygun olarak açık gözenekli bir yapı net bir şekilde görülmektedir. Bu gözenekli yapının çeperlerinin oldukça pürüzsüz ve homojen bir polimer ağından oluştuğu teyit edilmektedir. Bu belirgin makroskobik gözeneklilik, malzemenin üç boyutlu ağ yapısına sahip hidrojel polimer yapısının göstergesidir.

Buna karşın, polimer matrisine yüksek oranda (8 mg/mL) azot katkılı grafen ilave edilen numunenin (X10-G8) morfolojisinde dramatik bir değişim yaşandığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.17'de mikrograflar incelendiğinde, saf hidrojeldeki açık gözenekli yapının büyük ölçüde kaybolduğu ve yerini düz, gözeneksiz ve kompakt duvarlara bıraktığı tespit edilmiştir. Grafen plakalarının polimerizasyon süreci boyunca matris boşluklarını doldurduğu, polimer ile yoğun bir şekilde bütünleşerek gözeneksiz ve kapalı bir morfoloji oluşturduğu görülmektedir.

NG plakalarının polimer matrisi içerisinde kesintisiz ve yoğun bir faz oluşturarak gözenekleri kapatması, Bölüm 4.2.2'de rapor edilen elektriksel direnç düşüşünün (iletkenlik artışının) en net morfolojik kanıtıdır; zira bu sürekli ve kompakt yapı, elektron transferi için yalıtkan boşlukları ortadan kaldırarak etkin bir perkolasyon ağı sağlamaktadır. Diğer yandan, makroskobik olarak gözenekler kapanıp malzeme daha kütleli bir görünüm kazansa da Bölüm 4.2.3'te tartışılan camsı geçiş sıcaklığındaki (T_g) ve depolama modülündeki düşüş (mekanik yumuşama davranışı) bu yoğun nanodolgu entegrasyonu ile açıklanabilmektedir. NG plakaları, gözenekleri doldururken aynı zamanda moleküler düzeyde polimer zincirleri arasına girerek ağın ideal bir şekilde çapraz bağlanmasını sterik olarak engellemiştir. Makroskobik gözenekliliğin azalmasına rağmen, polimer zincirleri arasındaki serbest hacmin artması ve zincir hareketliliğinin kolaylaşması, grafenin sistemde bir "nano-plastikleştirici" işlevi görerek malzemenin esnekliğini artırmasını sağlamıştır.



Şekil 4.16. NG katısız PHEMA numunesinin 5000x (ana görsel) ve 25000x (iç görsel) yaklaştırma oranlarında FESEM görüntüleri.



Şekil 4.17. NG katkılı pHEMA numunesinin 5000x (ana görsel) ve 25000x (iç görsel) yaklaştırma oranlarında FESEM görüntüleri.

4.2.2 NG katkılı hidrojellerin elektriksel ölçümleri

Sentezlenen numunelerin elektriksel performansını belirlemek amacıyla yapılan direnç ölçümleri Çizelge 4.2.'de sunulmuştur. Veriler incelendiğinde, hidrojel yapısına dahil edilen azot katkılı grafen miktarının artmasıyla direnç değerlerinde belirgin bir azalma kaydedilmiştir. Özellikle X10-G8 numunesinde direncin $3,19 \times 10^5$ ohm/sq seviyelerine kadar gerilemesi, literatürdeki iletken kompozit çalışmalarıyla kıyaslandığında oldukça başarılı bir perkolasyon ağına işaret etmektedir. Literatürde, pHEMA veya ABS benzeri geleneksel yalıtkan polimerik matrislerin yüzey dirençlerinin saf halde 10^{15} ohm/sq gibi son derece yüksek seviyelerde olduğu bilinmektedir. Matrise iletkenlik kazandırmak amacıyla örneğin ağırlıkça %3 polianilin nanofiberi ve %1,5 grafen eklenerek hazırlanan güncel bir polimer kompozitinde dahi yüzey direnci ancak $1,61 \times 10^6$ ohm/sq değerine düşürülebilmektedir (Jang ve Cho, 2023). Bu bağlamda, çalışmamızda elde edilen $3,19 \times 10^5$ ohm/sq gibi görece daha düşük ve rekabetçi direnç değeri, mekanik öğütme ile üretilen azot katkılı grafenin polimer ağında elektron transferini ne kadar verimli sağladığını doğrulamaktadır. Aynı zamanda uygulanan akım

şiddeti arttıkça direnç değerlerinde gözlenen stabil düşüş, malzemenin biyosensör ve esnek elektronik uygulamaları için yüksek bir potansiyel taşıdığını kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.2. Hidrojellerin elektriksel ölçüm sonuçları.

Numune Ad	10 mA ($\times 10^5$ Ohms/Square)	100 mA ($\times 10^5$ Ohms/Square)
X10-G0	414	42,7
X10-G1	405	42,7
X10-G2	375	40,2
X10-G4	5,84	6,68
X10-G8	3,19	3,39
X20-G0	399	42,2
X20-G1	386	41,5
X20-G2	383	40,5
X20-G4	358	39,6
X20-G8	83,5	39,3

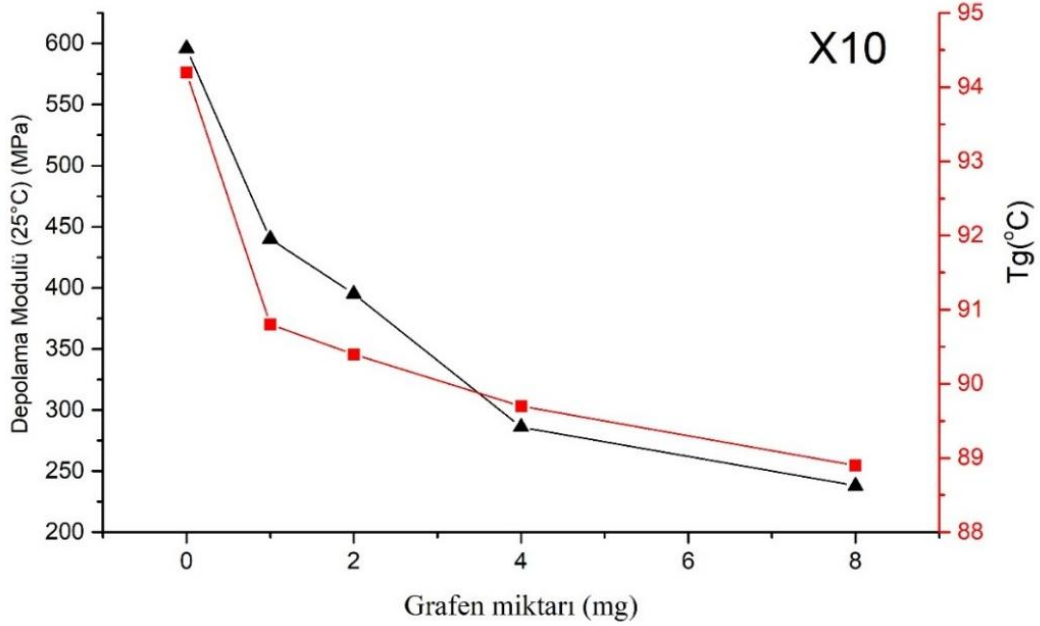
4.2.3 NG katkılı hidrojellerin mekanik özellikleri

Bu çalışmada, farklı yapısal özelliklere sahip polimer matrisler (X10 ve X20 serileri) ile bu matrislere ilave edilen azot katkılı grafen kompozit malzemenin viskoelastik davranışları Dinamik Mekanik Analiz (DMA) yöntemiyle incelenmiştir. Şekil 4.16 ve 4.17 grafiklerinde sol eksen depolama modülünü (siyah, MPa), sağ eksen ise camsı geçiş sıcaklığını (kırmızı, T_g , °C) göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, X20 serisinin X10 serisine kıyasla belirgin biçimde daha rijit ve yüksek mekanik dayanıma sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Saf X20 (G0) numunesinin depolama modülü yaklaşık 1410 MPa iken, saf X10 (G0) numunesi yaklaşık 600 MPa'dır. Benzer şekilde, camsı geçiş sıcaklığı X20 serisi için yaklaşık 148 °C seviyesinde başlarken, X10 serisi için yaklaşık 94 °C olarak belirlenmiştir. Bu farklar, X20 serisinin daha yoğun çapraz bağlanmaya sahip veya daha sert bir polimer omurgası içeren bir ağ yapısına sahip olduğunu, X10 serisinin ise daha esnek ve düşük modüllü bir yapı sergilediğini göstermektedir.

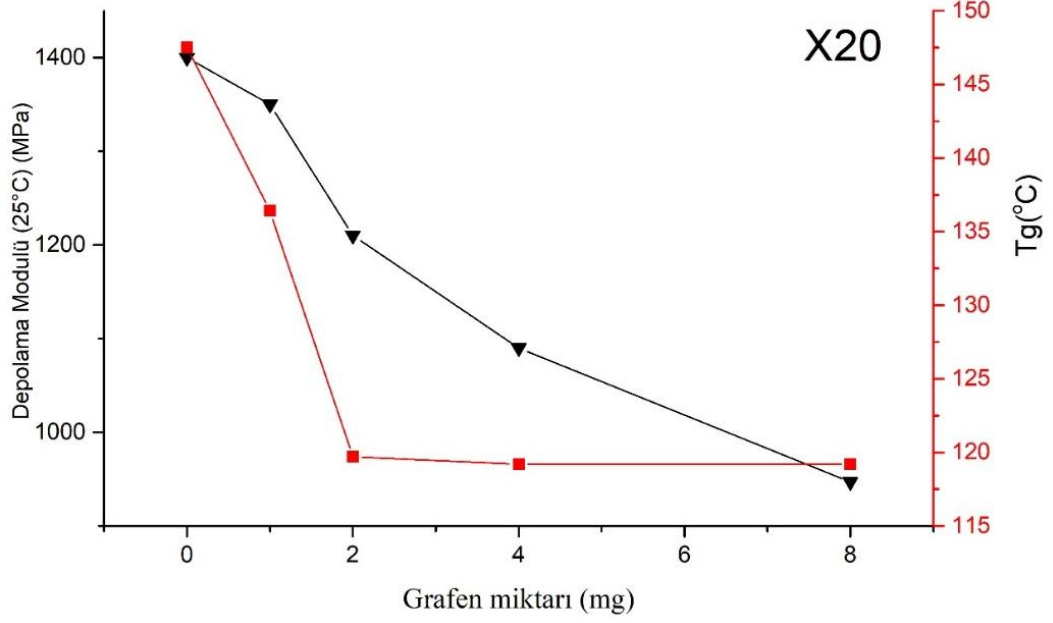
Her iki polimer serisinde de grafen miktarının 0 mg'dan 8 mg'a artırılmasıyla birlikte hem depolama modülünde hem de T_g değerlerinde belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. Grafen katkısının çoğu zaman mekanik güçlendirici etki göstermesi beklenmesine rağmen, bu çalışmada grafen ilavesinin tersine bir etki yaratarak sistemde "yumuşama" davranışına neden olduğu görülmüştür. X10 serisinde grafen miktarı

arttıkça depolama modülü yaklaşık 600 MPa'dan 8 mg grafen ilavesiyle 240 MPa seviyelerine kadar gerilemiş, T_g değeri ise 94.3 °C'den 88.9 °C'ye düşmüştür. X20 serisinde ise başlangıçta yaklaşık 1410 MPa olan depolama modülü, 1 mg grafen ilavesiyle ~1350 MPa'a, 2 mg'da ~1200 MPa'a ve 8 mg sonunda ~950 MPa seviyelerine inmiştir. T_g açısından daha keskin bir düşüş gözlenmiş; saf X20 numunesinde 148 °C olan T_g , 2 mg grafen ilavesiyle 119 °C'ye gerilemiş ve daha yüksek grafen miktarlarında (4–8 mg) nispeten sabit bir seyir izlemiştir.

Grafen katkısına rağmen depolama modülünde olan düşüş ve T_g sıcaklığının azalmasının sebebi, yüksek yüzey alanına sahip grafen plakalarının polimerizasyon süreci sırasında ideal ağ yapısının oluşumunu sterik engelleme yoluyla kısıtladığını ve polimer zincirlerinin hareketliliğini artırarak serbest hacmi yükselttiği düşünülmektedir. Artan zincir hareketliliği, malzemenin hem camsı geçiş sıcaklığında hem de mekanik sertliğinde azalmaya yol açmaktadır.



Şekil 4.18. X10 hidrojenlerin depolama modülü ve T_g sıcaklıkları



Şekil 4.19. X20 hidrojenlerin depolama modülü ve T_g sıcaklıkları

Literatür incelendiğinde, pHEMA gibi hidrojenlere grafen oksit (GO) veya inorganik nanodolgular eklendiğinde genellikle polimer zincir hareketliliğinin kısıtlandığı ve malzemenin rijitliğinin ciddi oranda arttığı görülmektedir. Örneğin, güncel bir kompozit hidrojel çalışmasında saf poliakrilamid (PAAm) matrisinin ~270 Pa olan depolama modülü, polivinil alkol (PVA) katkısıyla 1300 Pa seviyelerine yükselmiştir (Li vd., 2021).

Çalışmamızda elde edilen ve literatürün aksine seyreden bu yumuşama davranışı, mekanik öğütme ile sentezlenen azot katkılı grafen plakalarının matris içerisinde çok daha farklı bir yapısal rol üstlendiğini kanıtlamaktadır. NG plakaları, makroskobik gözenekleri doldururken aynı zamanda moleküler düzeyde polimer zincirleri arasına girerek ağın ideal bir şekilde çapraz bağlanmasını sterik olarak engellemiş ve zincirler arasındaki serbest hacmi artırmıştır. Sonuç olarak, NG'nin sistemde bir nano-plastikleştirici işlevi görmesi; sentezlenen NG-pHEMA hidrojenlerini, yüksek esneklik ve elektriksel iletkenliğin eş zamanlı talep edildiği giyilebilir sensörler ve yumuşak doku mühendisliği uygulamaları için literatürdeki geleneksel rijit muadillerinden çok daha ideal ve avantajlı bir konuma taşımaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, sürdürülebilir ve ileri teknoloji uygulamalarına yönelik olarak azot katkılı grafen (NG) tabanlı iletken hidrojeller başarıyla sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, grafit ve melamin kullanılarak hacimli ürün elde edebilmek için yukarıdan-aşağıya yaklaşımını içeren mekanik öğütme yöntemi yürütülmüştür. Öğütme süresince sıcaklık kontrollerinin de yapıldığı mekanik öğütmede grafit tozları melaminle 5–60 saat sürelerle işlenmiş ve azot atomlarıyla zenginleştirilmiş grafen yapıları elde edilmiştir. Tabaka sayısı için kullanılan Raman spektroskopisiyle 50 saat sonrası I_D/I_G oranında artışlarında azalma görülmesi nedeniyle (yaklaşık %9) optimum öğütme süreci olarak 60 saat seçilmiş; elde edilen ürünlerle yapısal ve morfolojik karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. İleri aşamadaki çalışmalarda kullanılan bu grafen yapılarının yaklaşık 5–6 katmanlı bir yapıda elde edildiğini ve azot atomlarının piridinik, pirolük ve grafitik konfigürasyonlarda olduğu XPS analizleriyle değerlendirilmiştir.

Mekanik öğütme (ball milling) yöntemiyle azot katkılı grafen üretimi, literatürde oldukça yeni ve gelecek vaat eden bir yaklaşımdır. Geleneksel kimyasal yöntemlere kıyasla daha çevreci, düşük maliyetli ve ölçeklenebilir olması, yöntemin stratejik önemini artırmaktadır. Yapılan analizler, öğütme süresinin artışıyla grafen tabakalarındaki kusur yoğunluğunun kontrollü bir şekilde artırılabilirdiğini ve azot entegrasyonunun başarıyla sağlandığını ortaya koymuştur.

Çalışmanın bir diğer özgün yönü, elde edilen nano materyallerin polimerik bir matris içerisinde hapsedilerek iletken hidrojel formuna dönüştürülmesidir. Çalışmanın ikinci aşamasında, 60 saatlik öğütme süresiyle elde edilen NG tozları, serbest radikal polimerizasyonu yöntemi kullanılarak farklı çapraz bağlayıcı miktarına sahip pHEMA hidrojel matrislerine, 0–8 mg/mL konsantrasyon aralığında dahil edilmiştir. Elde edilen hibrit hidrojellerin yapısal karakterizasyonu FT-IR ve Raman spektroskopileri ile gerçekleştirilmiştir. Elektriksel ölçümler, NG miktarındaki artışa bağlı olarak direnç değerlerinde belirgin bir düşüş meydana geldiğini ve bu durumun hidrojel matrisi içerisinde etkin bir iletken ağ oluştuğunu göstermiştir. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) sonuçları ise, grafen takviyesinin hidrojel matrisini yumuşatarak esneklik ve sönümleme ($\tan \delta$) kapasitesini artırdığını ortaya konmuştur. Elde edilen bu mekanik bulgular, elektriksel ve yapısal analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde kompozit hidrojin

bütüncül performansını ve sinerjistik yapısını açıkça ortaya koymaktadır. Literatürde genellikle inorganik veya sert karbon bazlı dolgu maddelerinin polimer matrisini daha gevrek (rijit) hale getirmesi beklenirken, bu çalışmada gözlemlenen esneklik artışı, 2 boyutlu NG levhalarının hidrojel ağı (network) içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. FT-IR ve Raman verileriyle de desteklenen bu yapısal bütünleşme, NG tabakalarının polimer zincirleri arasında serbest hacmi artırarak bir tür "moleküler kaydırıcı" (lubricant) işlevi görmesini sağlamış; böylece dinamik stres altında malzemenin enerjiyi sönümleme yeteneği gelişmiştir. Aynı esnek ağ yapısı içerisinde elektriksel direncin de belirgin şekilde düşmesi, kompozit hidrojin makroskobik deformasyonlara karşı dayanıklı kalırken aynı zamanda kesintisiz bir elektron iletim yolu (perkolasyon ağı) oluşturabildiğini kanıtlamaktadır.

İletken hidrojeller hem sıvı tutma kapasiteleri hem de elektriksel iletkenlikleri sayesinde biyosensörlerden enerji depolama cihazlarına kadar geniş bir uygulama alanı bulmakta ve literatürde güncel bir araştırma konusu olarak ilgi görmektedir. Bu tez çalışması, mekanik öğütme ile üretilen NG/pHEMA tabanlı hidrojel ağına entegre edilerek hem yapısal bütünlüğün hem de fonksiyonelliğin korunduğu hibrit bir sistemin literatüre kazandırılması açısından önem taşıdığı değerlendirilmektedir.

Gelecekte, bu NG-takviyeli iletken hidrojeller; biyosensörler, enerji depolama cihazları, yapay kas ve doku mühendisliği uygulamaları gibi çok çeşitli alanlarda kullanılabilir. Yüksek su tutma kapasitesi ve iletkenliği sayesinde hem biyolojik ortamda hem de elektronik cihazlarda fonksiyonel bir ara yüzey sunar. Ayrıca, hidrojin mekanik ve viskoelastik özelliklerinin hedef uygulamaya göre optimize edilebilmesi, ileri teknoloji uygulamaları için büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle, sentezlenen hibrit sistemler hem temel bilimsel araştırmalar hem de uygulamalı mühendislik çalışmaları açısından önemli bir platform teşkil ettiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105-121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
- Alanezi, K. M., Ahmad, I., AlFaify, S., Ali, I., Mohammad, A., Jabir, M. S., Majdi, H., ve Almutairi, F. M. (2025a). A review of advanced heteroatom-doped graphene and its derivatives materials for photocatalytic applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 143, 1-32. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2024.08.029>
- Alanezi, K. M., Ahmad, I., AlFaify, S., Ali, I., Mohammad, A., Jabir, M. S., Majdi, H., ve Almutairi, F. M. (2025b). A review of advanced heteroatom-doped graphene and its derivatives materials for photocatalytic applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 143, 1-32. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2024.08.029>
- Ashok Sharma, S. S., Bashir, S., Kasi, R., ve Subramaniam, R. T. (2022). The significance of graphene based composite hydrogels as smart materials: A review on the fabrication, properties, and its applications. *FlatChem*, 33, 100352. <https://doi.org/10.1016/J.FLATC.2022.100352>
- Atef, A. K., Mostafa, T. B., ve El-Sherif, H. M. (2025). Hemocompatible gelatin-glycidyl methacrylate/graphene oxide composite hydrogels for vascular catheter applications. *Scientific Reports* 2025 15:1, 15(1), 10224-. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-93040-2>
- Babić Radić, M. M., Filipović, V. V., Vukomanović, M., Runić, J. N., ve Tomić, S. L. (2021). Degradable 2-Hydroxyethyl Methacrylate/Gelatin/Alginate Hydrogels Infused by Nanocolloidal Graphene Oxide as Promising Drug Delivery and Scaffolding Biomaterials. *Gels* 2022, Vol. 8, Page 22, 8(1), 22. <https://doi.org/10.3390/GELS8010022>
- Baig, N., Kammakakam, I., Falath, W., ve Kammakakam, I. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821-1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>
- Diebold, A., ve Hofmann, T. (2021). Optical and Electrical Properties of Graphene, Few Layer Graphene, and Boron Nitride. *Springer Series in Materials Science*, 318, 229-294. https://doi.org/10.1007/978-3-030-80323-0_7
- Dong, C., Zheng, W., Wang, L., Zhen, W., ve Zhao, L. (2021). Insight into glass transition temperature and mechanical properties of PVA/TRIS functionalized graphene oxide composites by molecular dynamics simulation. *Materials & Design*, 206, 109770. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2021.109770>
- Ealias, A. M., ve Saravanakumar, M. P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 263(3), 032019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032019>
- Eker, F., Duman, H., Akdaşçi, E., Bolat, E., Sarıtaş, S., Karav, S., Witkowska, A. M., Eker, F., Duman, H., Akdaşçi, E., Bolat, E., Sarıtaş, S., Karav, S., ve Witkowska, A. M. (2024). A Comprehensive Review of Nanoparticles: From Classification to

- Application and Toxicity. *Molecules* 2024, Vol. 29, 29(15). <https://doi.org/10.3390/MOLECULES29153482>
- Elizalde-Herrera, F. J., Flores-Soto, P. A., Mora-Cortes, L. F., González, F. J., Soria-Arguello, G., Avalos-Belmontes, F., Narro-Céspedes, R. I., ve Hoyos, M. (2024). Recent Development of Graphene-Based Composites for Electronics, Energy Storage, and Biomedical Applications: A Review. *Journal of Composites Science* 2024, Vol. 8, Page 481, 8(11), 481. <https://doi.org/10.3390/JCS8110481>
- Geim, A. K., ve Novoselov, K. S. (2007a). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183-191. <https://doi.org/10.1038/NMAT1849>;KWRD=MATERIALS+SCIENCE
- Geim, A. K., ve Novoselov, K. S. (2007b). The rise of graphene. *Nature Materials* 2007 6:3, 6(3), 183-191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056A0>;KWRD=SCIENCE
- Jang, S., ve Cho, S. (2023). The Effects of Polyaniline Nanofibers and Graphene Flakes on the Electrical Properties and Mechanical Properties of ABS-like Resin Composites Obtained by DLP 3D Printing. *Polymers*, 15(14), 3079. <https://doi.org/10.3390/POLYM15143079/S1>
- Jeon, I. Y., Choi, H. J., Ju, M. J., Choi, I. T., Lim, K., Ko, J., Kim, H. K., Kim, J. C., Lee, J. J., Shin, D., Jung, S. M., Seo, J. M., Kim, M. J., Park, N., Dai, L., ve Baek, J. B. (2013). Direct nitrogen fixation at the edges of graphene nanoplatelets as efficient electrocatalysts for energy conversion. *Scientific reports*, 3. <https://doi.org/10.1038/SREP02260>
- Kadlecova, Z., Chamradova, I., Tuslova, K., Rebenda, D., Cipek, P., Gregora, J., Stredanska, A., Sawae, Y., Mencik, P., Vrbka, M., ve Vojtova, L. (2025). Biomimetic pHEMA Hydrogels as an Alternative Cartilage-like Model Material for Biotribological Evaluations. *ACS Omega*, 10(38), 44147-44161. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.5C05569>
- Khan, S., Mansoor, S., Rafi, Z., Kumari, B., Shoaib, A., Saeed, M., Alshehri, S., Ghoneim, M. M., Rahamathulla, M., Hani, U., ve Shakeel, F. (2022). A review on nanotechnology: Properties, applications, and mechanistic insights of cellular uptake mechanisms. *Journal of Molecular Liquids*, 348, 118008. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.118008>
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., ve Smalley, R. E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162-163. <https://doi.org/10.1038/318162A0>;KWRD=SCIENCE
- Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., Singh, R. K., Maegawa, K., Tan, W. K., Kawamura, G., Kar, K. K., ve Matsuda, A. (2020). Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. *Materials Today*, 39, 47-65. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2020.04.010>
- Lee, X. J., Hiew, B. Y. Z., Lai, K. C., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., ve Rigby, S. (2019). Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98, 163-180. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2018.10.028>
- Li, Z., Xu, W., Wang, X., Jiang, W., Ma, X., Wang, F., Zhang, C., ve Ren, C. (2021). Fabrication of PVA/PAAm IPN hydrogel with high adhesion and enhanced

- mechanical properties for body sensors and antibacterial activity. *European Polymer Journal*, 146, 110253. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.110253>
- Liu, S., Lai, C., Li, B., Liu, X., Zhou, X., Zhang, C., Qin, L., Li, L., Zhang, M., Yi, H., Fu, Y., Yan, H., ve Chen, L. (2022). Heteroatom doping in metal-free carbonaceous materials for the enhancement of persulfate activation. *Chemical Engineering Journal*, 427, 131655. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131655>
- Mbayachi, V. B., Ndayiragije, E., Sammani, T., Taj, S., Mbuta, E. R., ve Khan, A. ullah. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, 3, 100163. <https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2021.100163>
- Nanoscience and Nanotechnology. (2015). *Carbon Nanotube Reinforced Composites: CNR Polymer Science and Technology*, 1-36. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3195-4.00001-1>
- Novoselov, K. S., Fal'Ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., ve Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192-200. <https://doi.org/10.1038/NATURE11458;SUBJMETA=301,357,639,918;KWRD=GRAPHENE>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., ve Firsov, A. A. (2004). Electric field in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1102896/SUPPL_FILE/NOVOSELOV.SOM.PDF
- Pincher, D. W. M., Bader, C. A., Hayball, J. D., Plush, S. E., ve Sweetman, M. J. (2019). Graphene Quantum Dot Embedded Hydrogel for Dissolved Iron Sensing. *ChemistrySelect*, 4(33), 9640-9646. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201901779>
- Qu, L., Liu, Y., Baek, J. B., ve Dai, L. (2010). Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano*, 4(3), 1321-1326. <https://doi.org/10.1021/NN901850U>
- Savina, I. N., Zoughaib, M., ve Yergeshov, A. A. (2021). Design and Assessment of Biodegradable Macroporous Cryogels as Advanced Tissue Engineering and Drug Carrying Materials. *Gels* 2021, Vol. 7, Page 79, 7(3), 79. <https://doi.org/10.3390/GELS7030079>
- Schiros, T., Nordlund, D., Pálová, L., Prezzi, D., Zhao, L., Kim, K. S., Wurstbauer, U., Gutiérrez, C., Delongchamp, D., Jaye, C., Fischer, D., Ogasawara, H., Pettersson, L. G. M., Reichman, D. R., Kim, P., Hybertsen, M. S., ve Pasupathy, A. N. (2012). Connecting dopant bond type with electronic structure in n-doped graphene. *Nano Letters*, 12(8), 4025-4031. https://doi.org/10.1021/NL301409H/SUPPL_FILE/NL301409H_SI_001.PDF
- Tabatabaee, S., Baheiraei, N., ve Salehnia, M. (2022). Fabrication and characterization of PHEMA–gelatin scaffold enriched with graphene oxide for bone tissue engineering. *Journal of Orthopaedic Surgery and Research* 2022 17:1, 17(1), 216-. <https://doi.org/10.1186/S13018-022-03122-4>
- Teng, H., Song, J., Xu, G., Gao, F., ve Luo, X. (2020). Nitrogen-doped graphene and conducting polymer PEDOT hybrids for flexible supercapacitor and electrochemical sensor. *Electrochimica Acta*, 355, 136772. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2020.136772>

- Tomaszewska, J., Sterzyński, T., Woźniak-Braszak, A., ve Banaszak, M. (2021). Review of Recent Developments of Glass Transition in PVC Nanocomposites. *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 4336, 13(24), 4336. <https://doi.org/10.3390/POLYM13244336>
- Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z., ve Akil, H. Md. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 57, 414-433. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>
- Valipour, F., Valipour, F., Rahbarghazi, R., Navali, A. M., Rashidi, M. R., ve Davaran, S. (2021). Novel hybrid polyester-polyacrylate hydrogels enriched with platelet-derived growth factor for chondrogenic differentiation of adipose-derived mesenchymal stem cells in vitro. *Journal of Biological Engineering* 2021 15:1, 15(1), 6-. <https://doi.org/10.1186/S13036-021-00257-6>
- Vasileff, A., Chen, S., ve Qiao, S. Z. (2015). Three dimensional nitrogen-doped graphene hydrogels with in situ deposited cobalt phosphate nanoclusters for efficient oxygen evolution in a neutral electrolyte. *Nanoscale Horizons*, 1(1), 41-44. <https://doi.org/10.1039/C5NH00002E>
- Vesel, A., Zaplotnik, R., Primc, G., ve Mozetič, M. (2020). A Review of Strategies for the Synthesis of N-Doped Graphene-Like Materials. *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, Page 2286, 10(11), 2286. <https://doi.org/10.3390/NANO10112286>
- Wang, X., Ding, Y., Chen, F., Lu, H., Zhang, N., ve Ma, M. (2018). Hierarchical Porous N-doped Graphene Monoliths for Flexible Solid-State Supercapacitors with Excellent Cycle Stability. *ACS Applied Energy Materials*, 1(9), 5024-5032. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.8B01011/ASSET/IMAGES/LARGE/AE-2018-01011Y_0004.JPEG
- Wang, X., Kalali, E. N., Wan, J. T., ve Wang, D. Y. (2017). Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 69, 22-46. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2017.02.001>
- Wang, X., Sun, G., Routh, P., Kim, D. H., Huang, W., ve Chen, P. (2014). Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 43(20), 7067-7098. <https://doi.org/10.1039/C4CS00141A>
- Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., ve Yu, G. (2009). Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Letters*, 9(5), 1752-1758. <https://doi.org/10.1021/NL803279T>
- Yıldırım, T. (2021). Nanoteknoloji Öğretimi Üzerine Yapılan Çalışmaların Uluslararası Literatür Kapsamında Tematik İncelenmesi. *Buca Faculty of Education Journal*, (52), 77-96. <https://doi.org/10.53444/DEUBEFD.838236>
- Yokwana, K., Ntsendwana, B., Nxumalo, E. N., ve Mhlanga, S. D. (2023). Recent advances in nitrogen-doped graphene oxide nanomaterials: Synthesis and applications in energy storage, sensor electrochemical applications and water treatment. *Journal of Materials Research* 2023 38:13, 38(13), 3239-3263. <https://doi.org/10.1557/S43578-023-01070-1>
- Yu, T., Zhou, Q., Chen, J., Ma, W., Wang, C., Fan, S., ve Zhang, Y. (2024). The synthesis of nanocellulose/B, N, F tri-doped graphene composite hydrogels for supercapacitor applications. *Vacuum*, 222, 113036. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2024.113036>

Zhang, J., Li, C., Peng, Z., Liu, Y., Zhang, J., Liu, Z., ve Li, D. (2017). 3D free-standing nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel as anode material for sodium ion batteries with enhanced sodium storage. *Scientific Reports* 2017 7:1, 7(1), 4886-. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04958-1>

