

**GRAFEN ESASLI YEŞİL NANOKOMPOZİTLERİN  
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ  
UYGULAMALARDA KULLANILMASI**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  
GRAPHENE-BASED GREEN NANOCOMPOSITES AND  
THEIR UTILIZATION IN VARIOUS APPLICATIONS**

**ESRA KILIÇ**

**PROF.DR. NURSEL PEKEL BAYRAMGİL**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
KİMYA Anabilim Dalı için Öngördüğü  
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2019

ESRA KILIÇ'ın hazırladığı “GRAFEN ESASLI YEŞİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ UYGULAMALARDA KULLANILMASI” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

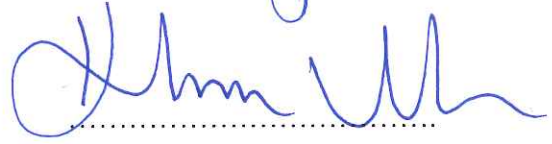
Prof. Dr. Uğur TAMER  
Başkan



Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL  
Danışman




Prof. Dr. İbrahim USLU  
Üye



Prof. Dr. Belma IŞIK  
Üye



Prof. Dr. Handan YAVUZ ALAGÖZ  
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak  
...../...../..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Anne ve Babama...**

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

16/04/2019



ESRA KILIÇ

## YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesi'ne verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*" kapsamında tezimin aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/H.Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ..... ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

16/04/2019



ESRA KILIÇ

## ÖZET

# GRAFEN ESASLI YEŞİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ UYGULAMALARDA KULLANILMASI

**Esra KILIÇ**

**Doktora, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL**

**Nisan 2019, 231 sayfa**

Karbon elementinin tek atom kalınlığında iki boyutlu (2D) allotropu olan grafen, 21. yüzyılın egzotik malzemesi olarak ortaya çıkmış ve olağanüstü termal, optik, elektriksel ve mekanik özellikleri sayesinde dünya çapında hızla yükselen bir yıldız olmuştur. Sahip olduğu yüksek kristalin doğası ve mükemmel özellikleri sayesinde grafen ve türevleri, başta malzeme bilimi olmak üzere fen ve mühendislik alanlarında artan ilgiyle çalışılmaktadır. Ayrıca çeşitli polimer matrislerinde dağılabilme yeteneği sayesinde grafenin keşfi ile yeni bir polimer nanokompozit sınıfı elde edilmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmada, suyun çözücü olarak kullanıldığı, çözücü buharlaştırma yöntemi ile basit ve düşük maliyetli, selüloz/grafen esaslı doğa dostu “yeşil” nanokompozit filmler hazırlanmıştır. Bu amaçla, takviye malzemesi olarak kullanılan orijinal (nano) grafen, hidrofobik özellikte olup ticari olarak temin edilmiştir. Matris olarak selüloz türevi doğal polimerler olan, 2-hidroksietil selüloz (2-HEC), sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC) ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) kullanılmıştır. İlk aşamada, selüloz matrislerle karışabilirliğini sağlamak amacıyla orijinal grafen, HCl ve HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiştir. Modifiye grafen nanopulcuklar takviye faz olarak kullanılarak, selüloz filmler

elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, grafene heteroatom katkılama amacıyla borik asit ( $H_3BO_3$ ) kullanılmış ve asit modifiye grafen numuneler bor atomu ile katkılanmıştır. Elde edilen bor katkılı asit modifiye grafen numuneler ile selüloz nanokompozit filmler hazırlanmıştır. FT-IR, XRD, SEM-EDX, Raman Spektroskopisi, TGA/DTG, DSC, Mekanik Test ve AFM yöntemleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın son aşamasında,  $HNO_3$  modifiye ve  $H_3BO_3$  katkılı  $HNO_3$  modifiye grafen numuneler kullanılarak hazırlanan selüloz/grafen nanokompozit filmler için uygulama alanına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda, kemoterapi tedavilerinde kullanılan bir ilaç olan *doksorubisin* (DOXO) kullanılarak kontrollü ilaç salım testleri ve nanokompozit filmlerin elektriksel iletkenliklerini araştırmak amacıyla iki-nokta prop iletkenlik sistemi kullanılarak iletkenlik testleri yapılmıştır.

Genel olarak elde edilen sonuçlar, HCl ve  $HNO_3$  modifikasyonu ve  $H_3BO_3$  katkısından sonra grafenin temel yapısının korunduğunu göstermektedir. FT-IR, XRD ve Raman Spektroskopisi sonuçlarında, asit modifikasyonu ile grafen tabakası kenarlarında fonksiyonel uçlar (hidroksil grubu,  $-OH$ ) oluşturularak grafene hidrofilik özellik kazandırıldığı ve bor atomu katkısı ile grafenin örgü yapısında, düzenli olarak istiflenmiş karbon atomları ile bor atomlarının yer değiştirdiği görülmüştür. SEM ve AFM yöntemleri ile yapılan morfoloji çalışmaları da grafene bor atomu katkısını doğrulamıştır. TGA/DTG, DSC ve Mekanik Test çalışmaları sonucunda, selüloz matrislerine  $HNO_3$  modifiye ve bor katkılı  $HNO_3$  modifiye grafen ilavesi sonucunda elde edilen nanokompozit filmlerin orijinal selüloz filmine kıyasla, termal olarak daha kararlı ve mekanik olarak daha mukavemetli oldukları gözlenmiştir. Elektriksel iletkenlik testleri, asit modifiye ve bor katkılı asit modifiye grafenin, selülozun yalıtkan yapısında iletken ağlar oluşmasına katkı sağladığını göstermiştir. Kontrollü ilaç salım deneyleri de bu alanda yapılacak çalışmalar için ümit vericidir.

Doğal polimerlerin matris olarak kullanıldığı bu çalışmada, hidrofobik orijinal grafene, asit modifikasyonu ile hidrofilik özellikler kazandırılmıştır. Asit modifiye grafene bor katkısı yapılarak grafenin özelliklerinde değişiklikler sağlanmıştır. Elde edilen nanokompozit malzemeler, alternatif uygulama alanlarında yenilik sağlayacak potansiyele sahiptir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen, 2-HEC, Na-CMC, HPMC, Asit modifikasyonu, Bor katkısı, Nanokompozit filmler.

## **ABSTRACT**

### **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE-BASED GREEN NANOCOMPOSITES AND THEIR UTILIZATION IN VARIOUS APPLICATIONS**

**Esra KILIÇ**

**Doctor of Philosophy, Department of Chemistry**  
**Supervisor: Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL**  
**April 2019, 231 pages**

Graphene, a two-dimensional (2D) monoatomic thickness allotrope of carbon, has emerged as the exotic material of the 21st century and has become a rapidly rising star worldwide owing to its outstanding thermal, optical, electrical and mechanical properties. Thanks to its high crystalline nature and excellent physical properties, graphene and its derivatives are being studied with an increasing interest in science and engineering, particularly in materials science. In addition, a new polymer nanocomposite class has been obtained with the discovery of graphene due to its ability to be dispersed in various polymer matrices.

In the study conducted within the scope of the thesis, using water as solvent, the eco-friendly "green" cellulose/graphene based nanocomposite films were prepared by a simple and low-cost solvent evaporation method. For this purpose, the original (nano) graphene used as reinforcement material is hydrophobic and commercially available. Cellulose-derived natural polymers, 2-hydroxyethyl cellulose (2-HEC), sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) and hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC), were used as the matrix phase. In the first step, the pristine graphene was modified with HCl and HNO<sub>3</sub> to ensure its miscibility



with cellulose matrices. Using these modified nanoplatelets as reinforcing phase, cellulose films were obtained. In the second stage of the study, boric acid ( $H_3BO_3$ ) was used as a precursor to make heteroatom doping to the graphene and acid modified graphene samples were doped with boron atom. Cellulose nanocomposite films were prepared with boron doped acid modified graphene samples. Characterization studies were evaluated using different instrumental analysis methods, FT-IR, XRD, SEM-EDX, Raman Spectroscopy, TGA/DTG, DSC, Mechanical Testing and AFM. In the final stage of the study, the application area studies were performed for cellulose/graphene nanocomposite films using  $HNO_3$  modified- and  $H_3BO_3$  doped  $HNO_3$  modified- graphene samples. In this context, controlled drug release tests using doxorubicin (DOXO)-a drug used in chemotherapy and electrical conductivity tests were performed by using a two-point probe conductivity system to investigate the electrical conductivity of nanocomposite films.

Overall results show that the basic structure of graphene is preserved after HCl and  $HNO_3$  modification and also boron doping. In FT-IR, XRD and Raman spectroscopy results, it was observed that the hydrophilic properties of graphene were achieved by forming functional groups (hydroxyl group,  $-OH$ ) at the edges of graphene layer by acid modification and boron atoms were substituted with tightly stacked carbon atoms in the lattice structure of graphene by boron doping. Morphology studies with SEM and AFM methods also confirmed the boron doped graphene. As a result of TGA/DTG, DSC and Mechanical Testing studies, it was observed that the nanocomposite films were obtained by the addition of  $HNO_3$  modified and heteroatom doped  $HNO_3$  modified graphene to cellulose matrices were more thermally stable and mechanically stronger than the pure cellulose film. Electrical conductivity tests have shown that acid modified and boron doped acid modified graphene contributes to the formation of conductive networks throughout the cellulose having non-conductive nature. Controlled drug release experiments are also promising for studies to be carried out in this area.

In this study, natural polymers are used as matrices and hydrophobic pristine graphene is transformed to hydrophilic one with acid modification. Boron doping have changed the properties of acid modified graphene. The nanocomposite materials obtained in this thesis study have the potential to provide improvement in alternative application areas.

**Key Words:** Graphene, 2-HEC, Na-CMC, HPMC, Acid modification, Boron doping, Nanocomposite films.

## TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca bilgi, tecrübe ve sevgisiyle desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmalarımın her aşamasında yüreklendirerek yol gösteren, tez danışmanım, kıymetli hocam Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez izleme komitesi hocalarım, Prof. Dr. Handan YAVUZ ALAGÖZ ve Prof. Dr. İbrahim USLU'ya katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Bu tezin tamamlanmasında 11630 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Tezin karakterizasyon çalışmalarının yapıldığı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Elektriksel iletkenlik çalışmalarım için laboratuvarının kapılarını açan ve özveriyle kıymetli zamanını feda eden, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Akın Bacıoğlu'na yürekten teşekkürü borç bilirim.

AFM çalışmalarında büyük desteğini gördüğüm Yunus Emre BÜLBÜL'e çok teşekkür ederim.

Değerli laboratuvar arkadaşlarım, Fatma Özge GÖKMEN, Hiba SALIH HUSSEIN SALIH ve Sündüz ALEMDAR'a içten arkadaşlıkları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarım, Burcu KAHRAMAN (kuş), Elif VAROL MURATÇAY, Gülay KILINÇ, Güllü Deniz KÜLAHCI (denizkızı), Nilgün SÖNMEZ ve Yağmur İNAL EMİROĞLU (Yağmurcuk), sizleri tanıdığım için çok şanslı hissediyorum. Desteğiniz, enerjiniz ve samimiyetiniz için sonsuz teşekkürler.

Her zaman beni cesaretlendiren kıymetli arkadaşım, güzel yürekli Ezgi ÜNAL İMER ve Nurhak TATAR, desteğiniz unutulmaz. Çok teşekkür ederim.

Sevgileriyle her zaman yanımda olan dostlarım, Monireh BAKHSHPOUR YÜCEL ve Seniha YAVUZ, iyi ki varsınız.

Enerji kaynağım, yüzümü güldüren, minik, komik, tatlı yeğenim Şevval, varlığına ve sevgine çok teşekkür ederim.

Canım annem ve babam, size teşekkürle yetecek kelime bulmak oldukça zor. Sevginiz en büyük desteğim. Minettarım!

# İÇİNDEKİLER

ETİK	
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI	
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xviii
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Karbon .....	3
2.1.1. Grafit .....	3
2.1.2. Elmas .....	4
2.1.3. Amorf Karbon .....	4
2.1.4. Karbon Nanotüp .....	4
2.1.5. Fulleren .....	5
2.1.6. Grafen Ailesi Nanomalzemeler .....	6
2.2. Grafen .....	7
2.2.1. Grafenin Tarihçesi .....	8
2.2.2. Grafenin Özellikleri .....	8
2.2.2.1. Atomik Özellikler .....	9
2.2.2.2. Fizikokimyasal Özellikler .....	9
2.2.2.3. Elektriksel Özellikler .....	10
2.2.2.4. Isıl Özellikler .....	10
2.2.2.5. Optik Özellikler .....	11
2.2.2.6. Mekanik Özellikler .....	11
2.2.2.7. Biyolojik Özellikler .....	11
2.2.3. Grafen Sentezi .....	12
2.2.4. Grafen Modifikasyonu .....	12
2.2.4.1. Kovalent Modifikasyon .....	13
2.2.4.2. Kovalent Olmayan Modifikasyon .....	14
2.2.5. Grafenin Katkılanması (Doping) .....	14
2.2.5.1. Borik Asit .....	17
2.2.5.2. Bor Triklorür .....	18
2.2.5.3. Bor Oksit .....	19
2.2.5.4. Diboran .....	20
2.2.6. Grafen Türevleri .....	20
2.3. Yeşil Kimya .....	21
2.4. Nanoteknoloji .....	22
2.4.1. Nanomalzemeler .....	23
2.4.1.1. Grafen Nanokompozitler .....	23
2.5. Selüloz ve Özellikleri .....	24
2.5.1. Hidroksietil Selüloz (HEC) .....	25
2.5.2. Sodyum Karboksimetil Selüloz (Na-CMC) .....	26
2.5.3. Hidroksipropil Metil Selüloz (HPMC) .....	27
2.6. Grafenin Uygulamaları .....	28
2.6.1. Biyomedikal Uygulamaları .....	28

2.6.1.1. İlaç Taşıyıcı Sistemler .....	29
2.6.1.2. Gen Taşıyıcı Sistemler .....	30
2.6.1.3. Kanser Tedavisi .....	31
2.6.1.4. Doku Mühendisliği .....	31
2.6.1.5. Fototerapi .....	32
2.6.1.6. Biyosensörler .....	33
2.6.1.7. Biyogörüntüleme .....	34
2.6.2. Enerji Uygulamaları .....	34
2.6.2.1. Güneş Pili .....	35
2.6.2.2. Yakıt Pili .....	35
2.6.2.3. Lityum-İyon Pili .....	36
2.6.2.4. Süper Kapasitörler .....	37
2.6.2.5. Transistörler .....	38
2.6.2.6. Dokunmatik Ekranlar .....	39
2.6.3. Diğer Uygulamalar .....	39
2.6.3.1. Suların Saflaştırılması .....	39
2.6.3.2. Çevre Uygulamaları .....	41
2.6.3.3. Gaz Adsorpsiyonu .....	41
2.7. Grafen ve Grafen Nanokompozitlerin Karakterizasyonunda Yaygın Olarak Kullanılan Enstrümantal Yöntemler .....	42
2.7.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi-Zayıflatılmış Toplam Yansıma (FT-IR-ATR) .....	42
2.7.2. X-Işınlari Kırınım (XRD) Spektroskopisi .....	42
2.7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	43
2.7.4. Enerji Dağılımlı X-Işınlari (EDX) Spektroskopisi ve Elementel Haritalama ...	43
2.7.5. Raman Spektroskopisi .....	44
2.7.6. Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termogravimetre (TGA) .....	44
2.7.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	44
2.7.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) .....	45
2.7.9. Mekanik Test .....	45
2.7.10. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-Vis) .....	46
2.7.11. Elektriksel İletkenlik Testleri .....	46
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	47
3.1. Kullanılan Malzemeler .....	47
3.2. Yöntem .....	48
3.2.1. Grafenin Asit Modifikasyonu .....	49
3.2.2. Grafene Bor Katkılanması (Doping) .....	49
3.2.3. Selüloz/Grafen Nanokompozit Filmlerden <i>Doksorubisin</i> Salımı .....	52
3.2.4. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri .....	52
3.3. Karakterizasyon .....	53
3.3.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi-Zayıflatılmış Toplam Yansıma (FT-IR-ATR) .....	53
3.3.2. X-Işınlari Kırınım (XRD) Spektroskopisi .....	53
3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	53
3.3.4. Enerji Dağılımlı X-Işınlari (EDX) Spektroskopisi .....	53
3.3.5. Raman Spektroskopisi .....	53
3.3.6. Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termogravimetre (TGA/DTG) .....	54
3.3.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	54
3.3.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) .....	54
3.3.9. Mekanik Test Cihazı .....	54

3.3.10. Ultraviyole–Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-Vis).....	55
3.3.11. Elektriksel İletkenlik Testleri .....	55
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	56
4.1. Grafene ait Sonuçlar .....	58
4.1.1. Grafene ait FT-IR Sonuçları .....	58
4.1.2. Grafene ait XRD Sonuçları .....	61
4.1.3. Grafene ait SEM Sonuçları.....	66
4.1.4. Grafene ait Raman Sonuçları.....	66
4.2. Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar .....	73
4.2.1. 2-HEC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar.....	73
4.2.1.1. 2-HEC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları .....	73
4.2.1.2. 2-HEC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları.....	75
4.2.1.3. 2-HEC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları.....	76
4.2.1.4. 2-HEC/HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Raman Sonuçları .....	77
4.2.1.5. 2-HEC/HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları .....	79
4.2.1.6. 2-HEC/HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait AFM Sonuçları .....	82
4.2.2. Na-CMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar .....	83
4.2.2.1. Na-CMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları .....	84
4.2.2.2. Na-CMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları .....	85
4.2.2.3. Na-CMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları .....	87
4.2.2.4. Na-CMC/HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Raman Sonuçları.....	87
4.2.2.5. Na-CMC/HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları.....	89
4.2.2.6. Na-CMC/HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait AFM Sonuçları.....	92
4.2.3. HPMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar.....	93
4.2.3.1. HPMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları .....	93
4.2.3.2. HPMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları.....	94
4.2.3.3. HPMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları.....	96
4.2.3.4. HPMC/HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları .....	97
4.3. Selüloz/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar .....	100
4.3.1. 2-HEC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar .....	100
4.3.1.1. 2-HEC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları.....	100
4.3.1.2. 2-HEC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları .....	103
4.3.1.3. 2-HEC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları.....	105

4.3.1.3.1. Grafen, 2-HEC film ve 2-HEC Nanokompozit Filmlere ait Karşılaştırmalı EDX Sonuçları.....	106
4.3.1.4. 2-HEC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Raman Sonuçları .....	110
4.3.1.5. 2-HEC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları .....	112
4.3.1.6. 2-HEC Nanokompozit Filmlere ait DSC Sonuçları .....	116
4.3.1.7. 2-HEC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Mekanik Test Sonuçları .....	117
4.3.1.8. 2-HEC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait AFM Sonuçları.....	119
4.3.2. Na-CMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar.....	121
4.3.2.1. Na-CMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları.....	121
4.3.2.2. Na-CMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları .....	123
4.3.2.3. Na-CMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları .....	124
4.3.2.3.1. Grafen, Na-CMC film, Na-CMC Nanokompozit Filmlere ait Karşılaştırmalı EDX Sonuçları.....	125
4.3.2.4. Na-CMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Raman Sonuçları .....	129
4.3.2.5. Na-CMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları .....	130
4.3.2.6. Na-CMC Nanokompozit Filmlere ait DSC Sonuçları.....	133
4.3.2.7. Na-CMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Mekanik Test Sonuçları .....	135
4.3.2.8. Na-CMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait AFM Sonuçları.....	137
4.3.3. HPMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar.....	139
4.3.3.1. HPMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları.....	139
4.3.3.2. HPMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları .....	141
4.3.3.3. HPMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları .....	143
4.3.3.3.1. Grafen, HPMC film ve HPMC Nanokompozit Filmlere ait Karşılaştırmalı EDX Sonuçları.....	144
4.3.3.4. HPMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Katkılı HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları .....	147
4.3.3.5. HPMC Nanokompozit Filmlere ait DSC Sonuçları .....	149
4.4. Uygulama Alanları .....	151
4.4.1. Kontrollü İlaç Salım Sonuçları.....	151
4.4.2. Elektriksel İletkenlik Sonuçları.....	169
5. TOPLU SONUÇLAR .....	172
6. KAYNAKLAR.....	178
EKLER .....	202
ÖZGEÇMİŞ .....	206

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.	Orijinal grafen, asit modifiye grafen ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen numunelerine ait XRD sonuçları. ....	62
Çizelge 4.2.	Orijinal grafen, asit modifiye grafen ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafene ait Raman verileri.....	69
Çizelge 4.3.	Grafen ve 2-HEC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.....	76
Çizelge 4.4.	Orijinal grafen ve 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait Raman verileri.....	79
Çizelge 4.5.	2-HEC film ve 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait TGA verileri.....	81
Çizelge 4.6.	2-HEC film ve 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait AFM verileri.....	83
Çizelge 4.7.	Grafen ve Na-CMC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.....	86
Çizelge 4.8.	Orijinal grafen ve Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait Raman verileri.....	89
Çizelge 4.9.	Na-CMC film ve Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait TGA verileri.....	91
Çizelge 4.10.	Na-CMC film ve Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait AFM verileri.....	93
Çizelge 4.11.	Grafen ve HPMC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.....	96
Çizelge 4.12.	HPMC film ve HPMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait TGA verileri.....	99
Çizelge 4.13.	2-HEC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.....	105
Çizelge 4.14.	Grafen, 2-HEC film ve 2-HEC nanokompozit filmlerdeki element yüzdeleri.....	107
Çizelge 4.15.	2-HEC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait Raman verileri.....	112
Çizelge 4.16.	2-HEC film ve 2-HEC nanokompozit filmlere ait TGA verileri.....	115
Çizelge 4.17.	2-HEC nanokompozit filmlere ait AFM verileri.....	120
Çizelge 4.18.	Na-CMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.....	124
Çizelge 4.19.	Grafen, Na-CMC film ve Na-CMC nanokompozit filmlerdeki element yüzdeleri.....	126
Çizelge 4.20.	Na-CMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait Raman verileri.....	130
Çizelge 4.21.	Na-CMC film ve Na-CMC nanokompozit filmlere ait TGA verileri.....	133
Çizelge 4.22.	Na-CMC nanokompozit filmlere ait AFM verileri.....	139
Çizelge 4.23.	HPMC/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.....	142
Çizelge 4.24.	Grafen, HPMC film ve HPMC nanokompozit filmlerdeki element yüzdeleri.....	144
Çizelge 4.25.	HPMC film ve HPMC nanokompozit filmlere ait TGA verileri.....	149



Çizelge 4.26. 2-HEC selüloz matrisinde elde edilen nanokompozit filmlere ait elektriksel direnç ve iletkenlik verileri.....	169
Çizelge 4.27. Na-CMC selüloz matrisinde elde edilen nanokompozit filmlere ait elektriksel direnç ve iletkenlik verileri.....	170
Çizelge 4.28. HPMC selüloz matrisinde elde edilen nanokompozit filmlere ait elektriksel direnç ve iletkenlik verileri.....	170

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Grafen ile ilgili yapılan bilimsel araştırmalarda yıllara göre makale ve patent sayıları.....	2
Şekil 2.1.	Grafenden karbon nanotüp eldesi .....	5
Şekil 2.2.	Karbonun allotropları, a. Elmas, b. Grafit, c. Amorf karbon, d. Küresel fulleren, e. Elips fulleren, f. Karbon nanotüp.....	6
Şekil 2.3.	Grafen ailesi nanomalzemeler. ....	7
Şekil 2.4.	Grafen esaslı nanomalzemeler .....	8
Şekil 2.5.	Grafenin yapısı.....	9
Şekil 2.6.	Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi ve grafitin eksfoliasyonu ile grafen eldesi .....	12
Şekil 2.7.	Grafen modifikasyonu .....	13
Şekil 2.8.	Grafenin bor ve azot atomları ile katkılanması.....	15
Şekil 2.9.	Grafenin band yapısı ve enerji dağılımları .....	16
Şekil 2.10.	Grafenin bor atomu ile katkılandırılması.....	17
Şekil 2.11.	Grafen türevlerinin yapısı .....	21
Şekil 2.12.	Selülozun yapısı.....	25
Şekil 2.13.	HEC'in kimyasal yapısı.....	26
Şekil 2.14.	Na-CMC'nin kimyasal yapısı .....	27
Şekil 2.15.	HPMC'nin kimyasal yapısı.....	28
Şekil 2.16.	Grafenin çeşitli biyomedikalik uygulamaları .....	29
Şekil 2.17.	PEI-GO kovalent bağlanma reaksiyonu ve siRNA ve antikanser ilaçlarının sıralı olarak taşınımının şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.18.	Fototerapi ile kanser hücrelerinin yıkımının şematik gösterimi .....	33
Şekil 2.19.	SnO <sub>2</sub> /Nanografen elektot yapısı ve sentezinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 2.20.	Seçici-geçirgen nanogözenekli grafen ve grafen oksit membranlar.....	40
Şekil 3.1.	Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin kimyasal yapıları. ....	48
Şekil 3.2.	Grafenin asit modifikasyonu.....	49
Şekil 3.3.	Asit modifiye grafene bor katkılanması. ....	49
Şekil 3.4.	Selüloz/grafen nanokompozit filmlerin hazırlanması.....	51
Şekil 3.5.	Selüloz/grafen nanokompozit filmlere <i>doksorubisin</i> adsorpsiyonu. ....	52
Şekil 4.1.	Grafenin HNO <sub>3</sub> ile modifikasyonu. ....	56
Şekil 4.2.	a) Orijinal grafen, b) HCl modifiye grafen ve c) HNO <sub>3</sub> modifiye grafene ait FT-IR spektrumları. ....	59
Şekil 4.3.	a) Orijinal grafen, b) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı grafen, c) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen ve d) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafene ait FT-IR spektrumları. ....	59
Şekil 4.4.	Orijinal grafene ait XRD spektrumu.....	61
Şekil 4.5.	a) HCl ve b) HNO <sub>3</sub> modifiye grafene ait XRD spektrumu.....	63
Şekil 4.6.	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı grafene ait XRD spektrumu.....	64
Şekil 4.7.	a) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HCl ve b) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafene ait XRD spektrumu. ....	65
Şekil 4.8.	Grafene ait SEM görüntüleri. ....	66
Şekil 4.9.	Orijinal grafene ait Raman spektrumu.....	67
Şekil 4.10.	a) HCl ve b) HNO <sub>3</sub> modifiye grafene ait Raman spektrumları. ....	70
Şekil 4.11.	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı grafene ait Raman spektrumu.....	71

Şekil 4.12. a) $H_3BO_3$ katkılı HCl ve b) $H_3BO_3$ katkılı $HNO_3$ modifiye grafene ait Raman spektrumları.....	72
Şekil 4.13. a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HCl modifiye grafen ve c) 2-HEC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.....	74
Şekil 4.14. a) 2-HEC/HCl modifiye grafen ve b) 2-HEC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumu (Eklenti: 2-HEC filme ait XRD spektrumu).....	76
Şekil 4.15. a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HCl modifiye grafen ve c) 2-HEC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri.....	77
Şekil 4.16. 2-HEC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filme ait Raman spektrumu. ...	78
Şekil 4.17. a) $HNO_3$ modifiye grafen, b) 2-HEC film ve c) 2-HEC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.....	81
Şekil 4.18. a) $HNO_3$ modifiye grafen, b) 2-HEC film ve c) 2-HEC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.....	81
Şekil 4.19. a) 2-HEC film ve b) 2-HEC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filme ait iki (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri.....	82
Şekil 4.20. a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HCl modifiye grafen ve c) Na-CMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.....	84
Şekil 4.21. a) Na-CMC/HCl modifiye grafen ve b) Na-CMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumu (Eklenti: Na-CMC filme ait XRD spektrumu).....	86
Şekil 4.22. a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HCl modifiye grafen nanokompozit film ve c) Na-CMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri.....	87
Şekil 4.23. Na-CMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filme ait Raman spektrumu.	88
Şekil 4.24. a) $HNO_3$ modifiye grafen, b) Na-CMC film ve c) Na-CMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.....	90
Şekil 4.25. a) $HNO_3$ modifiye grafen, b) Na-CMC film ve c) Na-CMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.....	91
Şekil 4.26. a) Na-CMC film ve b) Na-CMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filme ait iki (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri.....	92
Şekil 4.27. a) HPMC film, b) HPMC/HCl modifiye grafen ve c) HPMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.....	93
Şekil 4.28. a) HPMC/HCl modifiye grafen ve b) HPMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumu (Eklenti: HPMC filme ait XRD spektrumu).....	95
Şekil 4.29. a) HPMC film, b) HPMC/HCl modifiye grafen nanokompozit film ve c) HPMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri. .	96
Şekil 4.30. a) $HNO_3$ modifiye grafen, b) HPMC film ve c) HPMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.....	98
Şekil 4.31. a) $HNO_3$ modifiye grafen, b) HPMC film ve c) HPMC/ $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.....	99
Şekil 4.32. a) 2-HEC film, b) 2-HEC/ $HNO_3$ modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M $H_3BO_3$ katkılı HCl modifiye grafen, e) 2-HEC/0,1 M ve f) 0,5 M $H_3BO_3$ katkılı $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.....	101
Şekil 4.33. a) 2-HEC/0,5 M $H_3BO_3$ katkılı $HNO_3$ modifiye grafen ve 2-HEC/ $HNO_3$ modifiye grafen spektrumları arasındaki fark spektrumu, b) $H_3BO_3$ , c) 2-HEC/ $HNO_3$ modifiye grafen ve d) 2-HEC/0,5 M $H_3BO_3$ katkılı $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.....	102
Şekil 4.34. 2-HEC/0,5 M $H_3BO_3$ katkılı $HNO_3$ modifiye grafen nanokompozit filme ait dekonvolüsyon işlem sonucu.....	103

Şekil 4.35.	a) 2-HEC/0,1 M ve b) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen ve c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları.....	104
Şekil 4.36.	a) 2-HEC/0,1 M ve b) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HCl modifiye ve c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri.....	106
Şekil 4.37.	Grafene ait EDX spektrumu.....	107
Şekil 4.38.	2-HEC filme ait EDX spektrumu.....	108
Şekil 4.39.	2-HEC/HCl modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.....	108
Şekil 4.40.	2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.....	109
Şekil 4.41.	2-HEC/0,1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.....	109
Şekil 4.42.	2-HEC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.....	110
Şekil 4.43.	a) 2-HEC/0,1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı ve b) 2-HEC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait Raman spektrumları.....	111
Şekil 4.44.	a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.....	114
Şekil 4.45.	a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.....	115
Şekil 4.46.	a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri.....	117
Şekil 4.47.	a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait çekme-uzama eğrileri.....	119
Şekil 4.48.	a) 2-HEC/0,1 M ve b) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait iki (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri.....	120
Şekil 4.49.	a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen, e) Na-CMC/0,1 ve f) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.....	121
Şekil 4.50.	Na-CMC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait dekonvolüsyon işlem sonucu.....	122
Şekil 4.51.	a) Na-CMC/0,1 M ve b) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen ve c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları.....	123
Şekil 4.52.	a) Na-CMC/0,1 M ve b) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HCl modifiye ve c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri.....	125
Şekil 4.53.	Na-CMC filme ait EDX spektrumu.....	126
Şekil 4.54.	Na-CMC/HCl modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.....	127
Şekil 4.55.	Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.....	127
Şekil 4.56.	Na-CMC/0,1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.....	128
Şekil 4.57.	Na-CMC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.....	128

Şekil 4.58.	a) Na-CMC/0,1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı ve b) Na-CMC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait Raman spektrumları. ....	129
Şekil 4.59.	a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri. ....	132
Şekil 4.60.	a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri. ....	133
Şekil 4.61.	a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri. ....	135
Şekil 4.62.	a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait çekme-uzama eğrileri. ....	137
Şekil 4.63.	a) Na-CMC/0,1 M ve b) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait iki (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri. ....	138
Şekil 4.64.	a) HPMC film, b) HPMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen, e) HPMC/0,1 M ve f) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları. ....	140
Şekil 4.65.	HPMC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait dekonvolüsyon işlem sonucu. ....	140
Şekil 4.66.	a) HPMC/0,1 M ve b) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen ve c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları. ....	142
Şekil 4.67.	a) HPMC/0,1 M ve b) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HCl modifiye ve c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri. ....	143
Şekil 4.68.	HPMC filme ait EDX spektrumu. ....	145
Şekil 4.69.	HPMC/HCl modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu. ....	145
Şekil 4.70.	HPMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu. ....	146
Şekil 4.71.	HPMC/0,1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu. ....	146
Şekil 4.72.	HPMC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu. ....	147
Şekil 4.73.	a) HPMC film, b) HPMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri. ....	148
Şekil 4.74.	a) HPMC film, b) HPMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri. ....	149
Şekil 4.75.	a) HPMC film, b) HPMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri. ....	150
Şekil 4.76.	a) DOXO, b) 2-HEC film ve sırasıyla, DOXO adsorplamış, c) 2-HEC film, d) 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, e) 2-HEC/0,1 M ve f) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları. ....	152
Şekil 4.77.	a) DOXO, b) Na-CMC film ve sırasıyla, DOXO adsorplamış, c) Na-CMC film, d) Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, e) Na-CMC/0,1 M ve f) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları. ....	154

Şekil 4.78. DOXO adsorplamış, a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.....	156
Şekil 4.79. DOXO adsorplamış, a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.....	157
Şekil 4.80. a) DOXO ve sırasıyla, DOXO adsorplamış, b) 2-HEC film, c) 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, d) 2-HEC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri. ....	158
Şekil 4.81. DOXO adsorplamış, a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.....	159
Şekil 4.82. DOXO adsorplamış, a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.....	160
Şekil 4.83. a) DOXO ve sırasıyla, DOXO adsorplamış, b) Na-CMC film, c) Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen ve d) Na-CMC/0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri. ....	161
Şekil 4.84. a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için DOXO salım grafiği (pH 4,50). ....	163
Şekil 4.85. DOXO'nun kimyasal yapısı, *Protonu ayrılabilen fonksiyonel grup, **Protone olabilen fonksiyonel grup. ....	164
Şekil 4.86. a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için DOXO salım grafiği (pH 7,40). ....	165
Şekil 4.87. a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve b) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için DOXO salım grafiği (pH 4,50) ....	166
Şekil 4.88. a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve b) 0,5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkılı HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için DOXO salım grafiği (pH 7,40). ....	167

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$\sigma$	Elektriksel iletkenlik (S/cm)
$\rho$	Elektriksel direnç ( $\Omega$ )
$L_a$	Kristal boyutu (nm)
$R_a$	Ortalama yüzey pürüzlülüğü ( $\mu\text{m}$ )
$R_q$	Ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü ( $\mu\text{m}$ )
$T_{\text{max}}$	Maksimum bozunma sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )

### Kısaltmalar

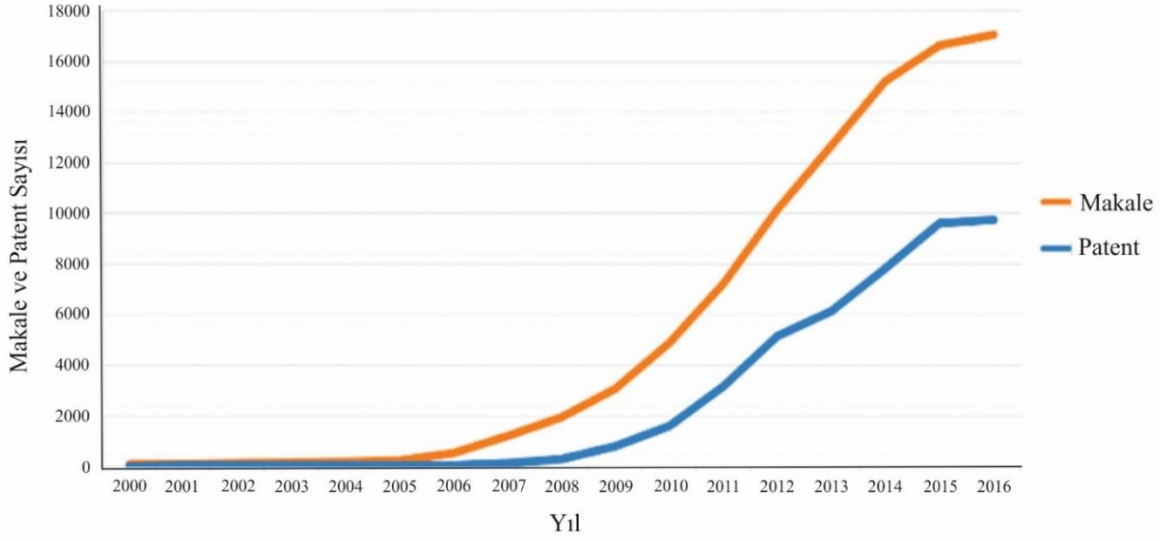
<b>AFM</b>	Atomik Kuvvet Mikroskobu
<b>BA</b>	Borik asit
<b>CAN</b>	Serik amonyum nitrat
<b>DOXO</b>	Doksorubisin
<b>DSC</b>	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>EDX</b>	Enerji Dağılımlı X-Işınlari Spektroskopisi
<b>FT-IR-ATR</b>	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi-Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflection)
<b>2-HEC</b>	2-Hidroksietil selüloz
<b>HPMC</b>	Hidroksipropil metil selüloz
<b>MG</b>	Modifiye grafen
<b>Na-CMC</b>	Sodyum karboksimetil selüloz
<b>PBS</b>	Fosfat tamponlu tuz çözeltisi (Phosphate Buffered Saline)
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TGA/DTG</b>	Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Termogravimetre
<b>UV-Vis</b>	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi
<b>XRD</b>	X-Işınlari Kırınım Spektroskopisi

# 1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, güncel araştırma ve geliştirme faaliyetleri için temelde tüm teknik disiplinlerde en popüler çalışma alanı olarak bilinmektedir. Son yıllarda nanobilim alanında yapılan çalışmaların artmasıyla bilgisayar, sensör, biyomedikal gibi pek çok alanda nanoteknolojinin önemi daha da artmıştır. Bu bağlamda, grafen ve grafen esaslı yeni polimer nanokompozit sınıfının keşfedilmesi nanobilim ve nanoteknoloji alanlarına oldukça önemli katkılar sağlamaktadır (Das ve Prusty, 2013).

Manchester Üniversitesi'nde çalışmalarını sürdüren iki bilim insanı Andre Geim ve Konstantin Novoselov, kurşun kalemdeki grafitin tek tabakası olan "iki-boyutlu grafen malzemesine ilişkin çığır açan deneyleri için" 2010 Nobel Fizik Ödülü ile ödüllendirilmişlerdir. Karbon elementinin allotroplarından biri olan grafen, 0,142 nm'lik bir karbon-karbon bağ uzunluğuna sahiptir (Singh ve ark., 2011). Altıgen istiflenmiş örgü yapılı, tek atom kalınlığında bir karbon levha olan grafen, pek çok üstün özelliğe sahiptir. Yük taşıma kapasitesi çok yüksektir ve elektronlar, grafen tabakası içerisinde sanki hiç kütleleri yokmuş gibi hızlı hareket etmektedir. Bilinen en ince ve buna rağmen mekanik olarak en güçlü malzemedir. Yüksek ısı iletkenlik ve sertlik göstermektedir. Gazlara karşı geçirimsizdir ve sertlik ve süneklik gibi birbiriyle çelişkili özellikleri bir arada göstermektedir (Geim, A.K., 2009). Birçok uygulamada umut vaat eden grafen, "geleceğin malzemesi" olarak yükselen bir yıldızdır. Evrensel olarak grafen ile ilgili yapılan bilimsel çalışmaların sayısı son yıllarda hızlı bir şekilde artmıştır. Şekil 1.1, grafene ait araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin genel büyüme grafiğini göstermektedir (Zou ve ark., 2018).





**Şekil 1.1.** Grafen ile ilgili yapılan bilimsel araştırmalarda yıllara göre makale ve patent sayıları (Zou ve ark., 2018).

Selüloz, biyouyumlu, biyobozunur, hidrofilik ve doğa dostu özellikleri ile doğal polisakaritlerden biridir. Dünyanın en bol, doğal ve yenilenebilir biyopolimer kaynağı olan selüloz, kimyasal kararlılık, geniş yüzey alanı, yüksek su tutma kabiliyeti gibi etkileyici yapıları ve özellikleriyle tükenmez bir ham madde olarak kabul edilmektedir. Selüloz gibi biyopolimer malzemelerin temel dezavantajı, zayıf mekanik özellikleridir. Polimerlerin grafen ve türevleri gibi inorganik malzemelerle modifikasyonu, mekanik dayanım gibi polimer özelliklerini geliştirmek için etkili bir yol sunmaktadır (Han ve ark., 2011; Kafy ve ark., 2014).

Bu çalışmada, asit modifiye ve bor katkılı asit modifiye grafen numuneler ile matris olarak doğal selüloz polimerler kullanılarak selüloz/grafen nanokompozit filmler hazırlanmıştır. Çeşitli enstrümantal analiz yöntemleri (FT-IR, XRD, Raman, TGA, vb.) kullanılarak nanokompozit filmlerin morfolojik ve yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca uygulamaya yönelik çalışmalar kapsamında, seçilen nanokompozit filmlerin ilaç salım davranışı ve elektriksel iletkenlik testleri yapılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Karbon

Karbon, hem saf hem de başka elementlerle bileşik halinde doğada yaygın olarak bulunan organik kimyanın ve yaşamın temelini oluşturan ve bilimsel olarak üzerinde en çok çalışılan ametal elementtir (Arseven, 2010). Karbon atomu,  $sp^1$ ,  $sp^2$  ve  $sp^3$  şeklinde hibritleşerek farklı türde kovalent bağlar yapar. En saf (katışksız) allotropları elmas ve grafitir. Amorf karbon, doğal veya yapay kömürlerde çeşitli maddelerle karışmış veya bileşik olarak bulunmaktadır. Fulleren, karbon nanotüp ve grafen, karbonun sentetik allotroplarını oluşturmaktadır (Arseven, 2010; <https://www.acs.org>). Karbon; hidrojen, helyum ve oksijenden sonra, doğada en bol bulunan dördüncü elementtir. Karbon; demir, silisyum hatta titanyum gibi yer kabuğunda yüksek miktarlarda bulunan elementlerden biri olmamasına rağmen, yaşamın en temel yapı taşını oluşturmaktadır. Kömür (amorf), grafit ve elmas gibi formları şeklinde doğada kolaylıkla bulunması ve uygulamalar için minimum işleme ihtiyaç duyması sebebiyle karbon, pek çok teknoloji alanında kullanılmaktadır (Ambrosi ve ark., 2014). Özellikle elektrokimyasal uygulamalarda, karbon malzemeler büyük endüstriyel öneme sahiptir. Düşük maliyet, elektrokimyasal kararlılık, yüksek iletkenlik ve geniş spesifik yüzey alanı sayesinde kapasitif malzemeler olarak karbon malzemeler yaygınca kullanılmaktadır. Bu nedenle, grafit, aktif karbon, karbon siyahı, karbon nanotüp ve grafen gibi karbon malzemeler geniş çalışma ve uygulama alanına sahiptir (Hong ve ark., 2015). Isıl ve elektriksel iletkenlik, yüksek mekanik dayanım, optik özellikler gibi kimyasal ve fiziksel özelliklerinin eşsiz birleşimleriyle; yüksek mekanik dayanım malzemeleri, elektronik ve biyomedikal uygulamalar başta olmak üzere pek çok alanda karbon malzemeler kullanılmaktadır (Cha ve ark., 2013; <https://www.worldofmolecules.com>).

#### 2.1.1. Grafit

Bilinen en yumuşak malzemelerden biri olan grafit, karbonun en yaygın bulunan allotropudur. Grafitte her karbon atomuna komşu üç karbon atomu vardır ve  $sp^2$  hibritleşmesi yapmaktadır (<https://education.jlab.org>). Grafitte karbon atomları, altıgen halkalar şeklinde ve üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmaktadır. Düzlem içi bağlar kuvvetli, düzlemler arası bağlar zayıftır. Bu nedenle karbon tabakalar birbirlerinin üzerinden kolaylıkla kaymaktadır. Bu

durum, grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliğini açıklamaktadır (Çuhadaroğlu ve Kara, 2018). Grafit, en eski ve en yaygın olarak kullanılan doğal malzemelerden biridir. Doğal yoldan oluşmasına rağmen, çoğu ticari grafit, ham petrolün arıtılmasından sonra kalan siyah katran kalıntısı olan petrol koklarının oksijensiz bir fırında işlemden geçirilmesiyle üretilmektedir. Grafit yapısında karbon atomunun son orbitalindeki elektronların üçü diğer atomların elektronları ile bağ yapmakta, bir elektron ise serbest halde dolaşmaktadır. Bağ yapımına katılmayan bu serbest elektron sayesinde grafit, iyi iletken özellik göstermektedir. Her ne kadar grafit kurşun kalem ana bileşeni olsa da, iyi bir iletken olması ve yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi sayesinde elektronik sanayi, demir çelik sanayi, akü elektrotları ve çeşitli büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Cha ve ark., 2013; Reddy ve ark., 2017).

### **2.1.2. Elmas**

Bir diğer doğal ve saf karbon allotropu olan elmas, bilinen en sert ve dayanıklı malzemedir. Doğal oluşan elmas genellikle mücevher yapımında kullanılmasına rağmen, çoğu ticari nitelikli olanlar, grafitin belli bir süre yüksek sıcaklık ve basınç altında tutulmasıyla yapay olarak elde edilmektedir. Grafit ve elmasın sadece kristal yapıları farklı olmasına rağmen oldukça farklı fiziksel özellikleri vardır. Elmas,  $sp^3$  hibritleşmesi yapmaktadır; bir karbon atomu komşu dört karbon atomu ile bağlanarak tetrahedral yapı oluşturmaktadır. En dış orbitalindeki elektronların tamamı bağ yapımına katılması sebebiyle sert ve karardır. Serbest elektronu bulunmadığı için elektriği iletmez ancak, ısıyı iyi iletmektedir (<https://education.jlab.org>).

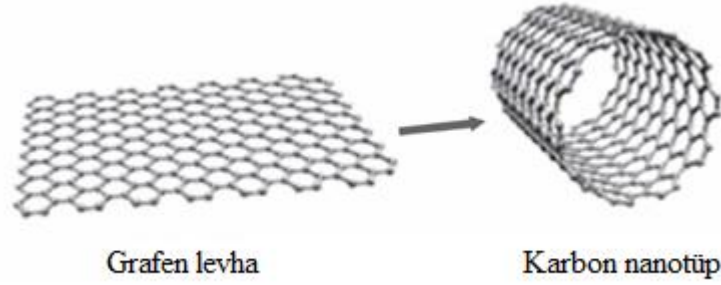
### **2.1.3. Amorf Karbon**

Amorf karbon, atomların serbest dağılımla yerleştiği doğal karbon allotropudur. Amorf yapı esasen grafitir, fakat kristalin makro yapıya sahip değildir. Daha ziyade kömürün ana bileşeni olan amorf karbon, belirli bir kristal yapısı olmayan, karbon atomlarının rastgele düzenlenmesiyle oluşmuş, ince toz halinde bir malzemedir. Amorf karbon, mürekkep, boya ve endüstriyel kauçuk dolgu maddesi olarak kullanılabilir (Ren ve ark., 2013).

### **2.1.4. Karbon Nanotüp**

Karbon nanotüpler, çapları nanometre ve uzunlukları milimetre büyüklüğünde olan uzatılmış ve bükülmüş -karbonun yakın zamanda keşfedilmiş iki boyutlu bir allotropu olan-

grafen düzlemin içi boş bir silindir şeklinde sarılmasıyla oluşturulmuş yapılardır (Şekil 2.1). Grafenin kendine has örgüsü ve serbest elektron hareketliliği, karbon nanotüpün elektriksel özelliklerini önemli bir şekilde etkilemektedir. Bu tür eşsiz nanoyapılar, yüksek çekme direnci, yüksek elektrik ve ısı iletkenlik, yüksek esneklik, yüksek kimyasal kararlılık gibi olağanüstü özellikleri sayesinde çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Küçükıldırım ve Eker, 2012). Karbon nanotüpler tipik olarak grafen tabakası sayısı bakımından tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı olarak kategorize edilmektedir (Ren, Lan ve Wang, 2013; Eatemadi ve ark., 2014). Karbon nanotüpler çelikten 100 kat daha güçlü ve 6 kat daha hafiftir. Eşsiz özelliklerinin yanı sıra konfigürasyonuna bağlı olarak, bazıları yarı iletkenler gibi davranmaktadır (www.azonano.com). Sadece geometrik yapısı değiştirilerek farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip karbon nanotüpler elde edilebilmektedir (Elibol, 2012).

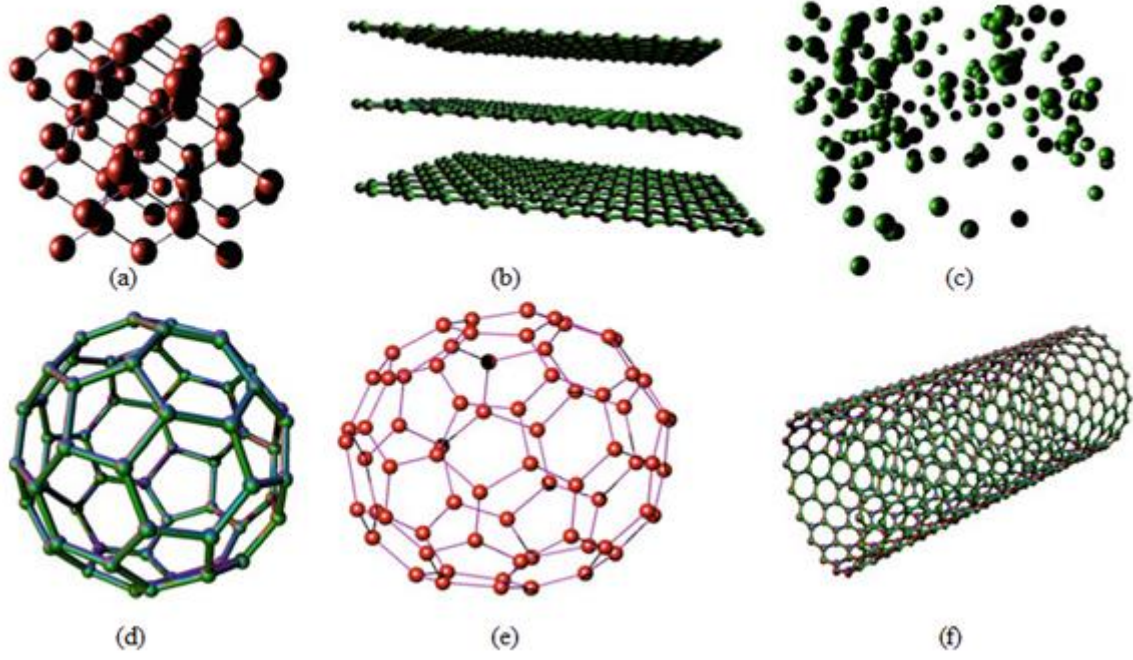


**Şekil 2.1.** Grafenden karbon nanotüp eldesi (Özkan ve ark., 2018).

### 2.1.5. Fulleren

Karbonun beşinci allotropu, çapları nano boyutta olan fullerendir. İlk bulunan fulleren 60,  $sp^2$  hibritleşmesi yapan karbon atomundan oluşan futbol topu şeklinde küresel yapılardır.  $C_{60}$ , her bir karbon atomuna üç komşu karbon atomunun kovalent bağ ile bağlanmasıyla oluşmuş en basit fullerendir. Özellikleri en iyi bilinen ve en kararlı yapıya sahip olan  $C_{60}$  fulleren, sıcaklık ve basınca karşı dayanıklıdır ve yalıtkan özellik göstermektedir (Ren, Lan ve Wang, 2013). Fullerenler, düzenli yapısı ve kimyasal modifikasyona uygunluğu sebebiyle özellikle ilaç salım sistemlerinde olmak üzere biyomedikal alanda kullanılmaktadır (Elibol, 2012; Cha ve ark., 2013).

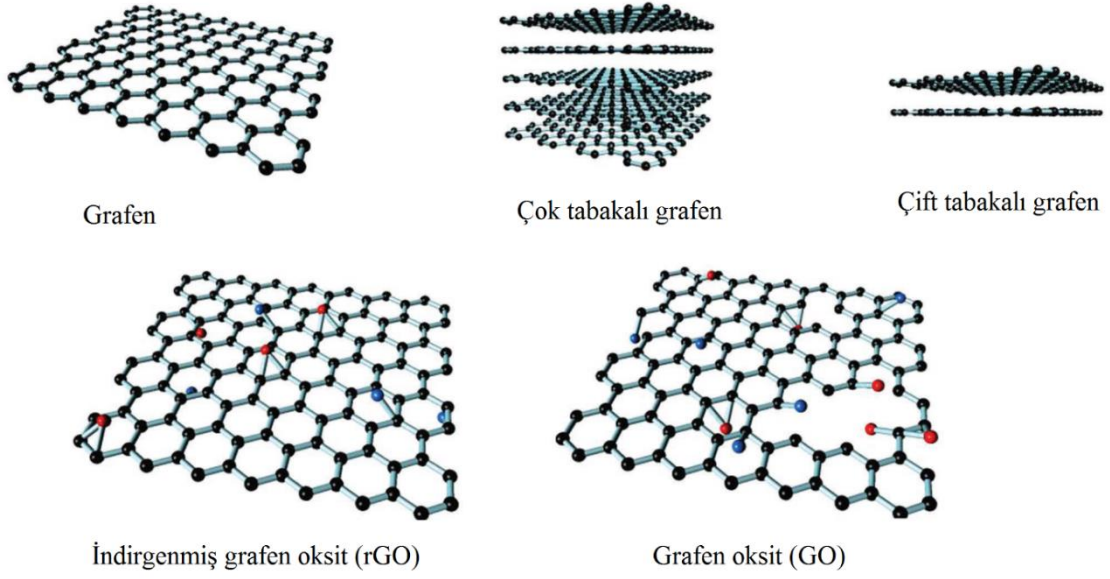
Şekil 2.2, karbonun en iyi bilinen allotropları olan elmas, grafit, amorf karbon, fulleren ve karbon nanotüpün kristalografik yapılarını göstermektedir.



**Şekil 2.2.** Karbonun allotropları, a. Elmas, b. Grafit, c. Amorf karbon, d. Küresel fulleren, e. Elips fulleren, f. Karbon nanotüp (Ren, Lan ve Wang, 2013).

### 2.1.6. Grafen Ailesi Nanomalzemeler

Grafen ve türevleri, grafen ailesi nanomalzemeler olarak adlandırılmaktadır. Bu malzemeler, yapısındaki tabaka sayısı veya kimyasal modifikasyonlarına göre sınıflandırılmaktadır. Yaygın olarak bilinen grafen ailesi nanomalzemeler; tek tabakalı, çift tabakalı ve çok tabakalı grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), grafen nanoşeritler (GNRs), grafen nanolevhalar (GNPs) ve grafen kuantum noktalarıdır (GQDs) (Şekil 2.3). Grafen ailesi nanomalzemelerin her bir üyesi, tabaka sayısı, yüzey kimyası, saflık, boyut, yoğunluk ve kompozisyon bakımından birbirlerinden ayrılmaktadır (Goenka, Sant ve Sant, 2014; Saleem, Wang ve Chen, 2017).

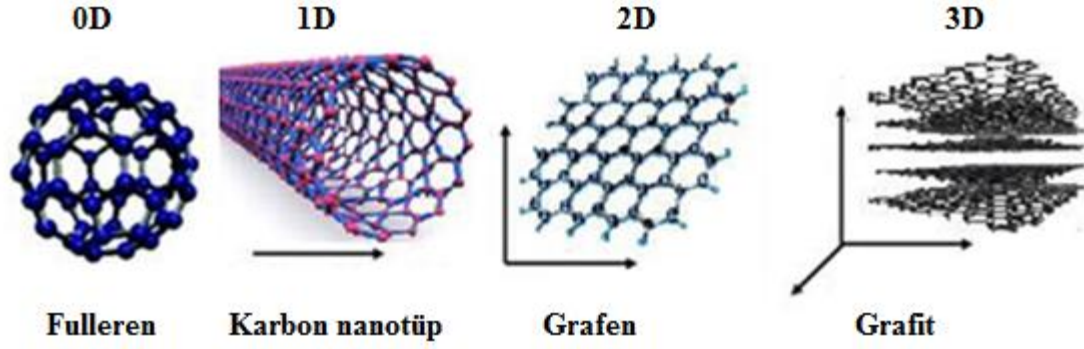


Şekil 2.3. Grafen ailesi nanomalzemeler (Zhang ve ark., 2018).

## 2.2. Grafen

Grafen, tek atom kalınlığında, iki boyutlu (2D) bir karbon allotropudur. Grafende karbon atomları, bal peteği kristal örgü içerisinde  $sp^2$  hibritleşmesi ile birbirine bağlanmaktadır. Grafen, başta grafit, karbon nanotüp ve fullerenler olmak üzere bazı karbon esaslı nanomalzemelerin ana bileşenini oluşturmaktadır. Grafenin top gibi sarılmasıyla boyutsuz (0D) yapı fulleren, rulo şeklinde sarılmasıyla bir boyutlu (1D) yapı karbon nanotüp ve üst üste istiflenmesiyle üç boyutlu (3D) yapı grafit elde edilmektedir (Şekil 2.4) (Kuila ve ark., 2012; Ren, Lan ve Wang, 2013).

Olağanüstü fizikokimyasal, ısıl, optik, mekanik ve biyolojik özellikleri sayesinde karbonun allotropları içerisinde grafen çok önemli bir yere sahiptir. Grafen ve türevleri üzerindeki araştırmalar her geçen gün artarak devam etmektedir (Jaleel ve Pramod, 2017).



**Şekil 2.4.** Grafen esaslı nanomalzemeler (Mohamed, 2017).

### 2.2.1. Grafenin Tarihçesi

Doğal olarak meydana gelen grafit, yaklaşık 500 yıldır, bir mineral olarak bilinmektedir. Grafitin taban düzlemleri arasına, kimyasal türlerin eklenmesine dayanan çok sayıda bilimsel çalışma yapılmaktadır. Grafitin yapı taşı olan grafen, teorik olarak ilk defa 1940 yılında keşfedilmiştir (Kuila ve ark., 2012). Boehm ve ark., 1962 yılında grafit oksitin ısıtılması ve kimyasal indirgenmesiyle karbonu ince tabaka şeklinde ayırmışlardır. Bununla birlikte, 2004 yılına kadar grafenin ortam koşulları altında termodinamik olarak kararsız olduğuna inanılmaktadır. Manchester Üniversitesi'nde araştırmalarını sürdüren bilim insanları Andre Geim ve Konstantin Novoselov, 2004 yılında yaptıkları basit bir kurşun kalem ve selobant deneyi ile grafen katmanını tek tabaka olarak tanımlamışlardır (Singh ve ark., 2011). Bu çalışmalarıyla Geim ve Novoselov (2007), 2010 Nobel Fizik Ödülü ile ödüllendirilmişlerdir (Singh, Ohlan ve Dhawan, 2012; [www.nobelprize.org](http://www.nobelprize.org)). Bu devrim niteliğindeki keşif, fizik, kimya, biyoteknoloji ve malzeme bilimi alanlarında yapılan araştırmalara yeni bir boyut kazandırmıştır. Grafen, sahip olduğu benzersiz özellikleri sayesinde hem bilim dünyasında hem de endüstride büyük ilgi görmektedir (Kuila ve ark., 2012).

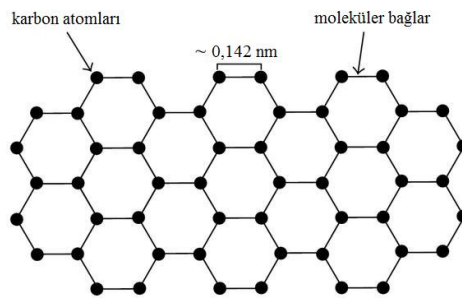
### 2.2.2. Grafenin Özellikleri

Grafenin bu kadar çığır açan bir malzeme haline gelmesi yalnızca bugüne kadar elde edilen ilk iki boyutlu yapı olmasından kaynaklı değildir; grafenin bilinen çok yönlü bir malzeme olmasının sebebi sahip olduğu çeşitli üstün özelliklerdir (Torres, 2013). Grafen, mekanik, elektriksel, optik, manyetik özellikleri gibi pek çok olağanüstü özelliğe sahiptir (Dixit ve ark., 2013).

Elektronlar bu tek atom kalınlığındaki grafen tabakası içerisinde kütleleri yokmuş gibi hızlı hareket etmektedir (Singh ve ark., 2011). Grafen; oda sıcaklığında yüksek elektron hareketliliği ( $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), yüksek ısı iletkenlik ( $5000 \text{ W/mK}$ ), yüksek elektriksel iletkenlik ( $10^4 \text{ S/m}$ ), yüksek geçirgenlik özelliği, mükemmel mekanik dayanım ( $42 \text{ N/m}$  kırılma dayanımı ve  $1,0 \text{ TPa}$  Young katsayısı), spesifik yüzey alanı ( $2,63 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve esneklik gibi kendine özgü olağanüstü özellikler göstermektedir (Liu ve ark., 2012; Tang ve ark., 2012).

### 2.2.2.1. Atomik Özellikler

Diğer karbon allotroplarının temel bileşeni olan grafen, karbon atomlarının bal peteği görünümünde düzenlenmesiyle oluşmuş iki boyutlu (2D), düzlemsel, tek tabakalı bir yapıdır. Her karbon atomu, diğer üç karbon atomuna bağlanmaktadır. Kafes yapı içerisinde, karbon atomları arasındaki bağ açısı  $120^\circ$  ve bağ uzunluğu  $0,142 \text{ nm}$ 'dir (Fuchs ve Goerbig, 2008; Roberts ve ark., 2010) (Şekil 2.5). Her bir karbon atomu, diğer üç karbon atomuyla  $sp^2$  hibritleşmesi yaparak üç sigma ( $\sigma$ ) bağı oluşturmaktadır. P ( $\pi$ )-orbitalinin geri kalanı diğer bitişik karbon atomlarıyla bir konjuge sistem oluşturmaktadır. Bu konjuge sistemde, her bir karbon atomu bir p-elektronu sağlamaktadır. Bu nedenle grafen, karbon iskeletinin üstünde ve altında eşleşmiş elektron bulutlarının meydana getirdiği  $\sigma$ -bağlarından oluşmaktadır. Grafenin bağ oluşumu benzen yapısı ile aynıdır. Bu nedenle grafen, büyük bir polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) olarak kabul edilebilmektedir (Zhang ve ark., 2017).



Şekil 2.5. Grafenin yapısı (Roberts ve ark., 2010).

### 2.2.2.2. Fizikokimyasal Özellikler

Grafende karbon atomları  $sp^2$  hibritleşmesi yaparak  $\sigma$  bağıyla yapıya katılmaktadır. Grafenin her bir karbon atomu, elektron ağının oluşumuna katkı sağlayan serbest  $\pi$  elektronuna sahiptir. Serbest elektronlar iki boyutlu grafen düzleminin altında ve üstünde yüksek yük



yoğunluğuna sebep olmaktadır. Bu serbest elektronlar, bazı organik bileşiklerin moleküler orbitalleriyle kolayca etkileşmektedir. Bu nedenle grafen, nükleofilik katılma yerine elektrofilik katılmayı daha kolay gerçekleştirmektedir. Grafenin düzlemsel yapısındaki kusurlar, kimyasal reaktivitesinin artmasına katkı sağlamaktadır (Loh ve ark., 2010; Goenka, Sant ve Sant, 2014).

Doğada saf grafen hidrofobiktir ve su temas açısı 95–100° civarındadır (Taherian, Marcon ve Vegt, 2013). Biyolojik akışkanlarda süspansiyon elde etmek ve aglomerasyonu önlemek için yüzey aktif maddeler veya başka dengeleyici maddeler ile suda zayıf bir şekilde dağılmaktadır. Yüksek yüzey alanı ve serbest  $\pi$  elektronlarının varlığı gibi fizikokimyasal özellikleri sayesinde grafen, organik moleküller arasındaki etkileşimi sağlamak için önemli bir malzemedir. Bu sayede grafen, başta ilaç salım sistemleri olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır (Goenka, Sant ve Sant, 2014).

### **2.2.2.3. Elektriksel Özellikler**

Grafenin elektriksel özellikleri üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır. Çünkü grafenin elektriksel iletkenliği, diğer tüm malzemeler içerisinde hatta elektriksel iletkenliği en yüksek element olan gümüşün iletkenliğinden bile daha yüksektir. Grafenin elektriksel iletkenliği  $10^4$  S/cm'dir (Goenka, Sant ve Sant, 2014). Yalıtkanlar 6 eV enerji band boşluğuna ve yarı iletkenler  $\sim 1$  eV enerji band boşluğuna sahipken grafen, sıfır enerji band boşluğuna sahiptir. Bu nedenle, grafen yapısı içerisinde elektronlar valans bandından iletkenlik bandına kolaylıkla hareket etmektedir (Dixit ve ark., 2013; Torres, 2013). Valans ve iletkenlik bandları arasında bir enerji boşluğu açan katkılama (doping) malzemesi kullanılarak grafenin yarı iletken ve elektriksel özellikleri artırılabilir (Wu ve ark., 2012).

### **2.2.2.4. Isıl Özellikler**

Grafen, güçlü karbon-karbon kovalent bağı ve düşük ısıl genleşme katsayısı sebebiyle mükemmel elektriksel ve ısıl iletkenliğe sahiptir. Grafenin tek tabakalı kusursuz yapısı sayesinde ısıl iletkenliği yüksektir ve bu sebeple elektronik ve biyomedikalik malzemelerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır (Goenka, Sant ve Sant, 2014; Jaleel ve Pramod, 2017). Grafenin ısıl iletkenliği oda sıcaklığında yaklaşık 5000 W/mK'dir. Bakırın oda sıcaklığında

ısı iletkenliği 401 W/mK'dir. Dolayısıyla grafen, ısıyı bakırdan yaklaşık olarak 10 kat daha iyi iletmektedir (Graphene, 2010).

#### **2.2.2.5. Optik Özellikler**

Grafen, elektriksel yük taşıma ve optik özellikleri bakımından mükemmel bir malzemedir. Grafen neredeyse saydamdır; elektronlar kütsüz parçacıklarımız gibi hareket ettiği için gelen ışığın % 97,7'sini geniş bir dalga boyu aralığında ilettiği görülmektedir (Nair ve ark., 2008; Torres, 2013). Işık absorpsiyonu ve optik görüntü kontrastı grafen tabaka sayısının artmasıyla artmaktadır (Kravets ve ark., 2010). Yüzey elektronlarının ayrılması ve birleşmesinin kontrol edilebilmesi, yüksek ışık geçirgenliği, fotoluminesans ve yüksek yük mobilitesi gibi optik özellikleri, Manyetik Rezonans (MR) görüntüleme, biyogörüntüleme ve biyomedikal uygulama alanlarında grafeni önemli bir malzeme yapmaktadır (Ma ve ark., 2012).

#### **2.2.2.6. Mekanik Özellikler**

Grafenle ilgili yapılan mekanik çalışmalar, grafenin mekanik olarak çelikten 100 kat daha güçlü olduğunu göstermektedir. Grafenin kopma direnci yaklaşık olarak 42 N/m, esneklik katsayısı 0,149 GPa ve Young katsayısı 1,0 TPa'dır. Ayrıca grafen, diğer kristallerden %20 daha fazla elastik olarak gerilmesiyle büyük bir esnekliğe sahiptir. Yüksek mukavemeti nedeniyle grafen, polimerik malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır. Yüksek mukavemet ve ayarlanabilir mekanik özellikleri sayesinde grafen, tıbbi implantlar, hidrojeller ve doku mühendisliğinde doku iskelelerinde kullanılmaktadır (Torres, 2013; Goenka, Sant ve Sant, 2014).

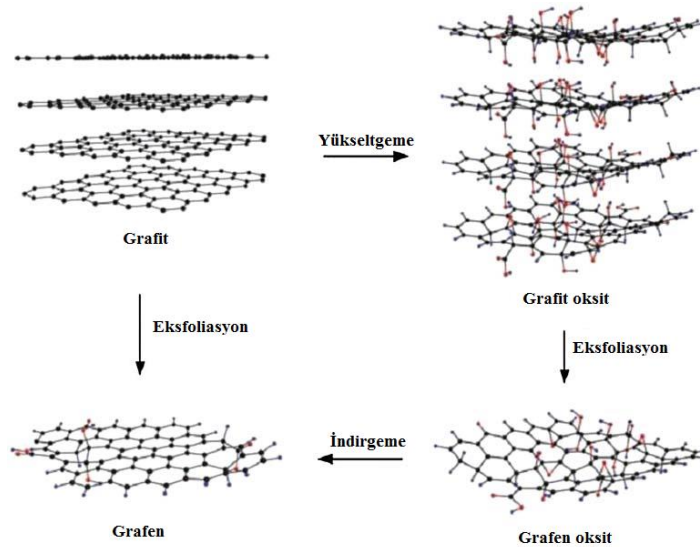
#### **2.2.2.7. Biyolojik Özellikler**

Sahip olduğu önemli kimyasal özellikleri sayesinde grafen, önemli biyolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Grafen, neredeyse saydam ve diğer atomlara karşı geçirgen olmayan bir yapıya sahiptir; su ve vücut sıvılarına karşı dayanıklıdır (Chwalibog ve ark., 2012). Sahip olduğu adsorpsiyon karakteri sayesinde grafen esaslı malzemeler DNA ile müthiş etkileşim göstermektedir; grafen, DNA ve RNA'nın taşınımı ve belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Pozitif yüke sahip olan grafen, negatif yüklü nükleotitlerle etkileşime girebilme yeteneğine sahiptir (Goenka, Sant ve Sant, 2014; Jaleel ve Pramod, 2017). Grafen,

nükleik asit, protein, virüs, metal iyonları ve küçük moleküllerin belirlenmesi için DNA esaslı optik sensörlerin yapımında ve ilaç salım sistemlerinde kullanılmaktadır (Wu, 2011).

### 2.2.3. Grafen Sentezi

Yüksek kalite ve miktarda grafen elde edebilmek için değişik yöntemler kullanılmaktadır. Elde edilen grafen tabakasının özellikleri, üretim tekniğinden önemli ölçüde etkilenen malzemenin kalitesine bağlıdır (Torres, 2013). Grafen sentezinde önemli yöntemler; grafit tabakalarının ayrılmasına dayanan eksfoliasyon (katman ayırma) yöntemi, kimyasal buhar biriktirme (CVD), silisyum karbür üzerinde epitaksiyel büyütme ve grafen oksitin indirgenmesi yöntemleridir (Singh, Ohlan ve Dhawan, 2012; Hu ve ark., 2013; Bedeloğlu ve Taş, 2016) (Şekil 2.6). Bu yöntemlerde karbon kaynağı olarak doğal grafit kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2017). Grafen ve grafen oksitin büyük ölçekte üretimi için kullanılan en yaygın sentez yöntemleri grafitin mekanik, fiziksel ve kimyasal eksfoliasyonudur. Bu yöntemin başında ise güçlü asit ve oksitleyicilerin kullanıldığı Hummers metodu gelmektedir (Hummers ve Offeman, 1958; Liu, Cui ve Losic, 2013).

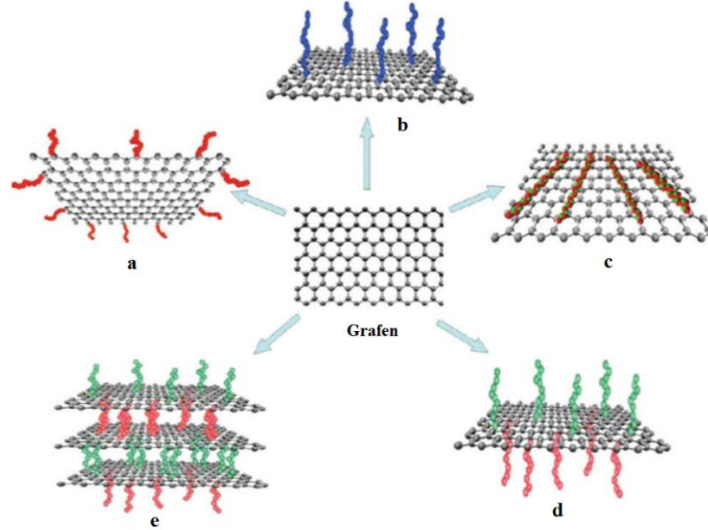


**Şekil 2.6.** Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi ve grafitin eksfoliasyonu ile grafen eldesi (Hu ve ark., 2013).

### 2.2.4. Grafen Modifikasyonu

Yüzey kimyası düşünüldüğünde saf grafen, oksijen grupları içermediği için son derece hidrofobik bir malzemedir.  $\pi$ - $\pi$  istiflenmesi, grafen tabakalarının güçlü kombinasyonuna

neden olmaktadır (Zhang ve ark., 2017). Bu durumun grafenin sudaki dağılımına önemli etkileri bulunmaktadır; suda dağılımı zayıftır. Bu nedenle, grafenin özellikle biyolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için yüzey modifikasyonuna ihtiyaç vardır. Grafenin modifikasyonu için kovalent ve kovalent olmayan yöntemler olmak üzere iki temel yöntem bulunmaktadır (Liu, Cui ve Losic, 2013). Grafenin kovalent modifikasyonu  $\pi$ - $\pi$  konjügasyon sisteminin bükülmesine sebep olurken (Şekil 2.7b), kovalent olmayan modifikasyonunda, grafenin atomik ve elektronik yapısı korunmaktadır (Şekil 2.7c). Şekil 2.7’de, a) kenar modifikasyonu, b) taban düzlemi modifikasyonu (kovalent modifikasyon), c) taban düzlemine adsorpsiyon (kovalent olmayan modifikasyon), d) taban düzlemine asimetric modifikasyon ve e) modifiye edilmiş grafen tabakalarının kendiliğinden düzenlenmesi görülmektedir (Dai, 2013; Wang ve Shi, 2015).



Şekil 2.7. Grafen modifikasyonu (Dai, 2013).

#### 2.2.4.1. Kovalent Modifikasyon

Aktif çift bağlar ve oksijen içeren gruplar ile gerçekleştirilen kovalent modifikasyon, grafenin fonksiyonelleştirilmesi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Grafenin kovalent modifikasyonunda, yüksek reaktiviteye sahip, hidroksil, karboksil ve epoksi grupları içeren güçlü asitler ve radikaller kullanılmaktadır (Wang ve Shi, 2015; Zhang ve ark., 2017). Kovalent modifikasyon ile sağlanan yapısal değişim grafen tabakası yüzeyinde gerçekleştirilmektedir. Grafen düzlemi, kimyasal olarak doymamış  $sp^2$  karbon atomlarından oluşmaktadır. Yüzey fonksiyonelleştirme, bir veya daha fazla  $sp^2$  karbon atomunun  $sp^3$  konfigürasyonuna eşzamanlı olarak elektronik konfigürasyon kaybı ile birlikte yeniden

hibritleşmesi ile ilişkilidir. Grafenin kovalent modifikasyonu dört farklı yolla yapılmaktadır: Nükleofilik yer değiştirme, elektrofilik katılma, kondenzasyon ve katılma polimerizasyonu (Kuila ve ark., 2012).

#### **2.2.4.2. Kovalent Olmayan Modifikasyon**

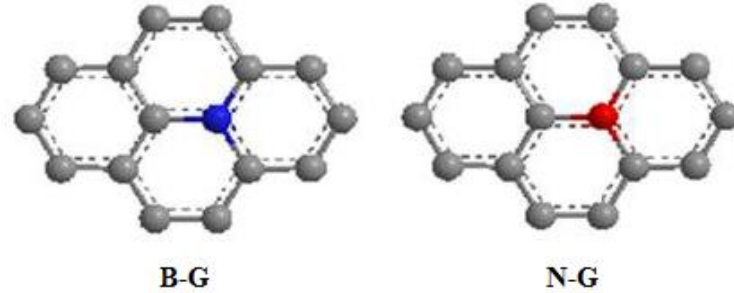
Kovalent olmayan etkileşimler; hidrojen bağı, van der Waals,  $\pi$ - $\pi$  istiflenme, elektrostatik kuvvetler ve koordinasyon bağlarını içermekte ve uygun moleküllerin grafen yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonunu gerektirmektedir. Kovalent olmayan modifikasyon, polimer kaplama, yüzey aktif maddeler veya küçük aromatik moleküllerin adsorpsiyonu ve DNA, peptitler gibi biyomoleküllerin etkileşimleri ile gerçekleştirilmektedir (Kuila ve ark., 2012). Kovalent olmayan modifikasyon işleminde grafenin yapısı ve özellikleri yeterince korunabilmektedir (Zhang ve ark., 2017).  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinin (istiflenmesi) kullanılması, en etkili kovalent olmayan modifikasyon yöntemidir.  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri sayesinde sadece organik bileşenler değil aynı zamanda inorganik bileşenler de adsorbe edilebilmektedir (Yang ve ark., 2012). Kovalent olmayan modifikasyonun pek çok avantajı bulunmaktadır. Yüzey aktif maddeler, iyonik sıvılar veya makromoleküller ile grafenin kovalent olmayan yüzey modifikasyonu, grafenin yapısal bütünlüğünü değiştirmeksizin hem sulu hem de organik ortamlarda grafen tabakalarının yüksek düzeyde kararlı dağılımları için başarılı olmuştur (Lonkar, Deshmukh ve Abdala, 2015). Grafenin tüm yüzeyi üzerinde kovalent olmayan modifikasyon işlemi kolaydır ve bu işlem bazı durumlarda geri dönüşümlüdür (Ji ve ark., 2015). Fakat malzemelerin grafen yüzeyine adsorpsiyonu kovalent modifikasyondaki kadar güçlü değildir. Dış ortamın değişmesi durumunda, kompleks kararsız hale gelmektedir (Zhang ve ark., 2011).

#### **2.2.5. Grafenin Katkılanması (Doping)**

Saf grafen, valans ve iletkenlik bandı arasında band boşluğuna sahip olmayan bir yarı iletkenidir. Grafenin sıfır band boşluğuna sahip olması, bazı optik ve elektronik uygulamalarda kullanımını sınırlandırmaktadır. Grafenin yarı iletken özelliklerini kontrol edebilmek için en uygun yöntemlerden biri, valans ve iletkenlik bandı arasında enerji boşluğu açılmasını sağlayan kimyasal katkılamadır (Wu ve ark., 2012). Kimyasal katkılama (doping), başta elektronik yapısı olmak üzere grafenin özelliklerinin değiştirilebilmesinde en etkili yöntemlerden biridir. Prensipinde grafenin kimyasal katkılaması iki kategoride sınıflandırılmaktadır; yüzey transfer ve yer değiştirme katkılaması. Yüzey transfer

katkılama, yüzeyde adsorbe edilen katkı maddesi (dopant) ve grafen arasındaki yük aktarımı ile yapılmaktadır. Genel olarak bu yöntem, grafenin kimyasal bağlarına zarar vermemektedir. Yer değiştirme katkılamasında ise azot, bor, kükürt, fosfor, iyot, silisyum, oksijen atomları gibi heteroatomlar grafen iskeletinin yapısını bozarak iskeletteki karbon atomları ile yer değiştirmektedir (Wang ve Shi, 2015; Agnoli ve Favaro, 2016).

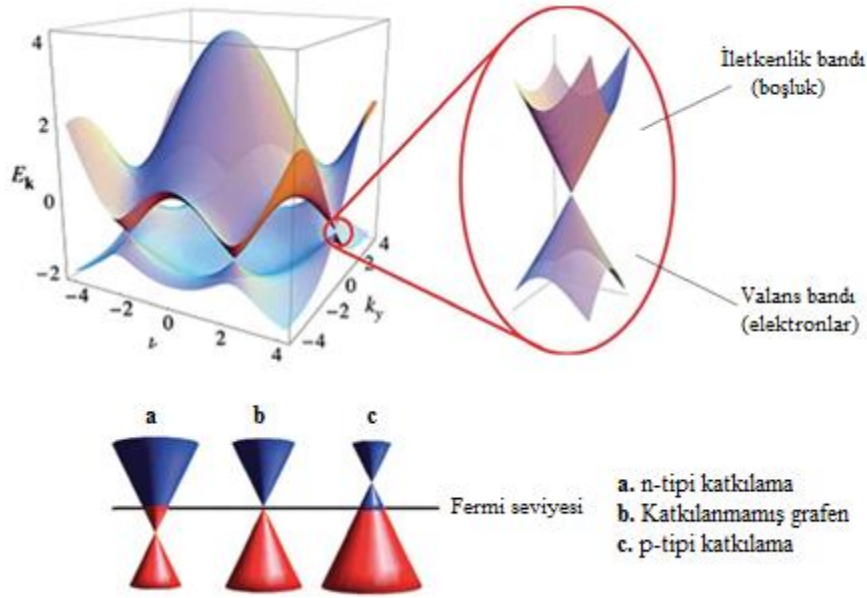
Yapılan teorik çalışmalar yer değiştirme ile grafene yapılan katkılamanın, grafenin elektronik band yapısını değiştirdiğini göstermektedir. Grafenin elektron alıcı/verici özellikteki kimyasal maddelerle katkılanması, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ayarlanmasını sağlamaktadır (Wu ve ark., 2012). Karbon malzemelerin kimyasal katkılanmasında, sayısız potansiyel katkı maddesi içerisinde, azot ve bor mükemmel adaylar olarak kabul edilmektedir. Bunun nedeni, benzer atomik boyutları ve p ve n-tipi katkı sağlayacak olan karbon atomlarıyla güçlü değerlik bağları oluşturmak için mevcut beş ve üç değerlik elektronlarının varlığıdır. Grafene azot (N-G) ve bor (B-G) katkısıyla sırasıyla, n-tipi (elektron verici) ve p-tipi (elektron alıcı) malzemeler elde edilmektedir (Tian ve ark., 2016) (Şekil 2.8). Katkılanmış grafen, süper kapasitörler, yakıt hücreleri, piller ve suyun ayrıştırılması gibi alanlarda kullanılmaktadır (Chen ve ark., 2010; Rao, Gopalakrishnan ve Govindaraj, 2014).



**Şekil 2.8.** Grafenin bor ve azot atomları ile katkılanması (Tian ve ark., 2016).

Band içindeki elektronların enerji seviyeleri arasındaki dağılım, Fermi-Dirac istatistiği ile belirlenmektedir. Valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimum noktalarının çakışmasıyla Dirac konisi oluşmaktadır ve bu koni, grafenin elektronik yapısını temsil etmektedir (Ekici, 2014; Wang ve Shi, 2015; Yıldırım ve Çakmak, 2016) (Şekil 2.9). Katkılanmamış grafende koni merkezi Dirac noktasıdır ve grafende Dirac noktası ile Fermi seviyesi aynı seviyededir. Kimyasal katkılama sayesinde Dirac noktası, Fermi seviyesine

göre kaydırılarak band boşluğu oluşumu sağlanmaktadır. Dirac noktası, Fermi seviyesinin üstünde olduğunda p-tipi, altında olduğunda ise n-tipi katkılama söz konusudur (www-ssl.slac.stanford.edu).

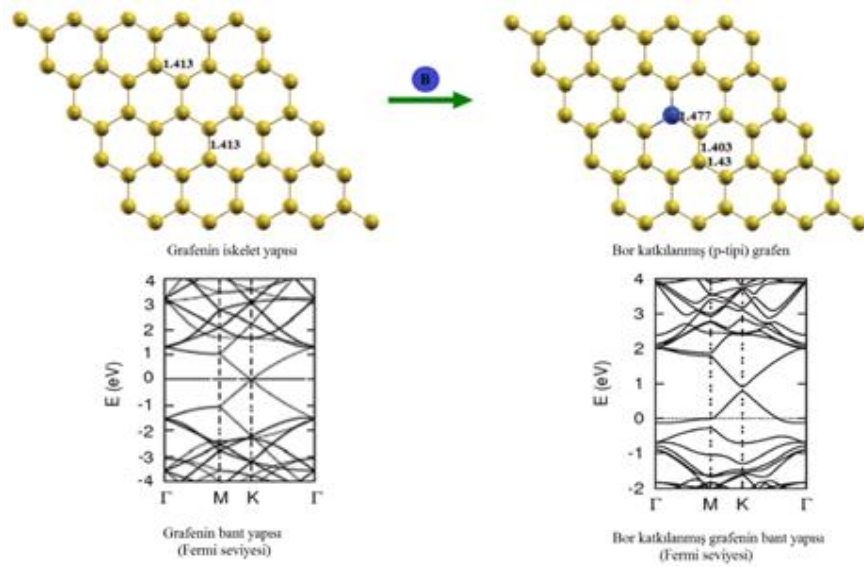


**Şekil 2.9.** Grafenin band yapısı ve enerji dağılımları (Wang ve Shi, 2015).

Grafen nanomalzemelerin yer değiştirme ile katkılanmasının yapıldığı pek çok çalışmada başlangıçta azotla katkılı grafene odaklanılmıştır. Azot katkılı grafen nanomalzemeler, grafen oksitin amonyak ve üre gibi azot içeren kimyasallarla muamele edilmesiyle sentezlenmiş ve yaklaşık %0,8-5 oranında doping verimi elde edilmiştir. Bununla birlikte azot katkılı grafenin elektriksel özellikleri, atmosferden azot ve su moleküllerinin adsorbe edilmesine oldukça duyarlıdır. Çünkü bu moleküller, elektron alıcı gruplar olarak hareket etmekte ve dolayısıyla bu durum, azot katkılanmasının etkisini azaltmaktadır. Oksijen ve su moleküllerinin adsorpsiyonu sebebiyle, grafenin katkılandırılması yönündeki çalışmalar n-tipi katkıdan (azot atomu katkısı) p-tipi katkıya (bor atomu katkısı) yönelmiştir (Yeom ve ark., 2015).

Grafendeki karbon atomlarının altıgen yapısının katkılandırılması, karbon atomu ile yer değiştirmiş ve kovalent olarak bağlanmış bor atomu ile yapılmaktadır (Rani ve Jindal, 2013) (Şekil 2.10).  $sp^2$  hibritleşmesi ile bağlanmış hegzagonal karbon iskeletindeki karbon atomu ile kimyasal olarak yer değiştirmiş bor atomu, yük taşıyıcılar ile boşluk sayısını artırmaktadır. Grafene bor katkılanması sonucunda, komşu bağ uzunluğundaki değişiklik

dışında, iki boyutlu grafenin yapısında önemli bir bozulma beklenmemektedir. Bağ uzunluğunun 1.48 Å'e genişlediği gözlenmiştir. Grafene bor katkılanması, borun atom yapısındaki elektron eksikliği karakteri sebebiyle, grafenin Fermi seviyesinin Dirac noktasına doğru azalmasına neden olmaktadır. Bir diğer önemli gözlem ise, grafene bor katkılanmasıyla Dirac noktasında bir band boşluğu oluşmaktadır. Bu tür bir katkı p-tipi katkıdır ve p-tipi malzemeler, aşırı pozitif yük taşıyıcı delikler olarak adlandırılan elektron boşluklarına sahiptir. Bu sayede, bor atomu bir karbon ağı ile bağlandığında, karbon atomlarının elektrokimyasal özelliklerini artıran elektron alıcı/verici düzenlenmesi ile grafen tabakaları arasında bir boşluk oluşturmakta ve band boşluğunun ayarlanmasıyla mükemmel iletkenlik özelliklerinin artırılmasını sağlamaktadır (Thirumal ve ark., 2016). Örneğin yapılan bir çalışmada, bor içeriği %0-13,85 arasında değiştirildiğinde, katkılı grafenin band boşluğunun 0-0,54 eV aralığında değiştiği gözlenmiştir (Wang ve Shi, 2015).



**Şekil 2.10.** Grafenin bor atomu ile katkılandırılması (Rani ve Jindal, 2013).

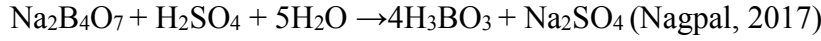
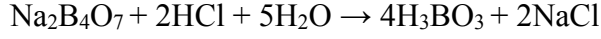
Grafene bor atomu katkılanmasında borik asit ( $H_3BO_3$ ) (Agnoli ve Favaro, 2016), bor triklorür ( $BCl_3$ ) (Wu ve ark., 2011), bor oksit ( $B_2O_3$ ) (Yeom ve ark., 2015), bor nitrür (BN) (Bepete ve ark., 2013), diboran ( $B_2H_6$ ) (Xu ve ark. 2014) gibi bor içeren kimyasallar kullanılmaktadır.

### 2.2.5.1. Borik Asit

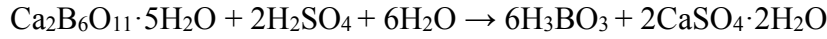
Bor, en önemli endüstriyel elementlerden biridir. En çok kullanılan ve ticari açıdan önemli olan bor bileşiklerinden biri borik asittir ( $H_3BO_3$ ). Borik asit, kolemanit, tinkal, kernit,



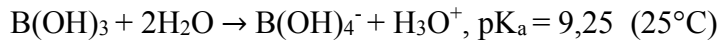
üleksit, boraks gibi farklı bor mineralleri veya çözülmüş bor tuzlarını içeren deniz suyunun, hidroklorik asit, fosforik asit, sülfürik asit, propiyonik asit, asetik asit ve nitrik asit gibi çeşitli asit çözeltileri ile reaksiyonundan üretilmektedir. Bazı borik asit işlemlerinde, boraks (sodyum borat) sulu hidroklorik asit veya sülfürik asit ile reaksiyona girmektedir (Kuskay ve Bulutcu, 2011; Mahdi ve ark., 2017):



Kullanılan malzemelerin ömrünün kısalmasına sebep olan güçlü asitler kullanılmasından dolayı bu işlemin üretim maliyeti çok yüksektir. Avrupa'da, borik asit 90°C'da, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonundan endüstriyel olarak elde edilmektedir (Kuskay ve Bulutcu, 2011; Mahdi ve ark., 2017):



Bor elementinin çapının küçük olması ve valans kabukta sadece altı elektron bulundurması sebebiyle borik asit, suyun OH<sup>-</sup> iyonunu alarak ve dolayısıyla suya H<sup>+</sup> iyonunu vererek bir Lewis asidi olarak davranmaktadır. Borik asit suda çok zayıf bir asittir. Suda çözünürlüğü yüksektir. Asit olarak aktivitesi H<sup>+</sup> grubundan ziyade OH<sup>-</sup> grubu ile ilişkilidir (Raven, 1980):

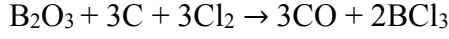


Kimyasal bileşik olarak borik asit, tribazik zayıf asit olarak davranmaktadır. Saf borik asit, kokusuz, beyaz bir toz veya saydam kristaller olup hafifçe yağlı bir his vermekte ve yaklaşık olarak 171°C'da yavaşça erimektedir. Borik asit, suda olduğu gibi alkolde ve gliserinde de oldukça iyi çözünür. Borik asitin kristal yapısı, hidrojen bağları ile bağlanan üçgen düzlem borik asit molekülleri tabakalarından oluşmaktadır. Borik asit, cam, porselen, ilaç ve elektronik gibi pek çok sektörde kullanılması sebebiyle günlük yaşamda geniş bir uygulama alanına sahiptir. Borik asit, grafene bor atomu katkılanması amacıyla da kullanılan önemli kimyasallardan biridir (Xu ve ark., 2014; Ain ve ark., 2016).

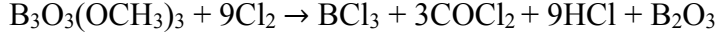
### 2.2.5.2. Bor Triklorür

Bor triklorür (BCl<sub>3</sub>), plazma ile güçlendirilmiş aşındırma, katkılamada bor kaynağı olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Domaracka, Denga ve Szmytkowski, 2005). İki şekilde bor triklorür elde edilmektedir:

Bor triklorür, karbon varlığında ve 500°C gibi yüksek sıcaklıkta, bor oksitin (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) direkt olarak halojenlenmesi ile endüstriyel ölçekte hazırlanmaktadır.



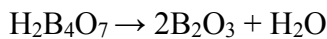
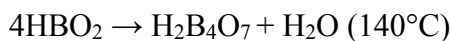
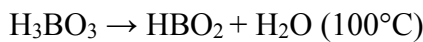
Bir diğer yöntemde ise bor triklorür, borat esterlerinin (trimetil borat ve trimetoksi borat) klorlanması ile elde edilmektedir.



Bor triklorür, aşırı korozif, toksik, keskin kokulu ve renksiz bir kimyasaldır, fakat havadaki nem ile reaksiyona girerek beyaz renk almaktadır. Erime ve kaynama sıcaklıkları sırasıyla, -107,3 ve 12,5°C'dir. Bor klorürün en önemli kullanımı bor, bor karbür ve bor nitrür liflerini üretmek için ham madde olmasıdır. Genel olarak bor triklorür; metalik bor kaplama, yüksek saflıkta metalik bor üretimi, yarı iletken üretiminde p-tipi katkı maddesi, alüminyum, magnezyum, çinko alaşımlarının saflaştırılması, yüksek performanslı yakıt üretimi ve organik bileşiklerin sentezlenmesinde reaksiyon başlatıcı olarak kullanılmaktadır (Demirhan, 2009). Ayrıca bor triklorür, grafen ve türevlerinin bor ile katkılanmasında bor kaynağı olarak da kullanılmaktadır (Wu ve ark., 2011; Yeom ve ark., 2015).

### 2.2.5.3. Bor Oksit

Bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), bor bileşikleri içerisinde bor yüzdesi en fazla olan bileşiktir (www.metalurji.org.tr). Renksiz, saydam ve cam görünüşlüdür. Bor oksit, uygun sıcaklıkta borik asitin (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) dehidrasyonu ile elde edilmektedir (Ediz ve Özdağ, 2001). Önce borik asit 100°C kadar yavaşça ısıtılmakta ve bir mol su kaybederek metaborik asite (HBO<sub>2</sub>) dönüşmektedir. Daha sonra ısıtmaya devam edilmekte ve 140°C'de metaborik asitin dehidrasyonu sonucunda bir mol daha su kaybederek tetraborik asite (H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) ve ısıtma şiddetlendirildiğinde ise suyunu tamamen kaybederek bor oksite (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dönüşmektedir (Yiğit ve Alkılıç, 2014).

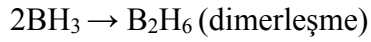


Susuz borik asit olarak da bilinen bor oksit, işlem sırasında ürünün kalitesini etkileyen su buharı çıkmaması nedeniyle, birçok özel bor kimyasalının üretiminde borik asit yerine

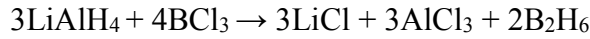
kullanılmaktadır. Ayrıca cam ve seramik sanayi, kozmetik sanayi, tekstil, fotoğrafçılıkta da bor oksit kullanılmaktadır (Poslü ve Çebi, 2009). Grafen ve türevlerinin p-tipi katkıları çalışmalarında bor kaynağı olarak bor oksit kullanılmaktadır (Yeom ve ark., 2015).

#### 2.2.5.4. Diboran

Bor bileşiklerinden olan boranlar, bor hidrürlerin genel adıdır. En basit bor hidrür  $BH_3$ 'tür. Önemli bir bor hidrür bileşiği olan diboran ( $B_2H_6$ ), iki mol bor hidrürün dimerleşmesi sonucunda elde edilmektedir.



Diboran eldesinde başka bir yöntem ise lityum alüminyum hidrürün ( $LiAlH_4$ ) bor triklorür ( $BCl_3$ ) ile reaksiyonudur:



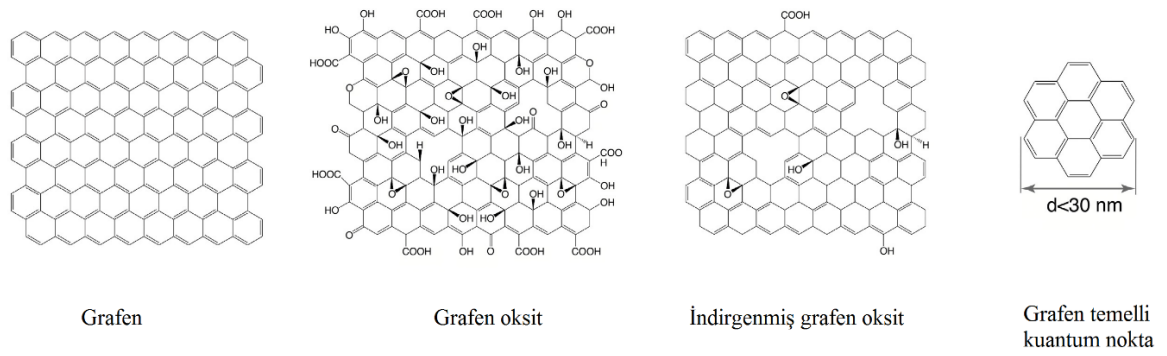
Diboranlar, enerji ham maddesi olarak ve buna dayalı teknolojilerde kullanılmaktadır (Yiğit ve Alkılıç, 2014). Ayrıca grafen ve türevlerinin kullanıldığı çalışmalarda bor kaynağı olarak diboran kullanılmaktadır (Rao, Gopalakrishnan ve Govindaraj, 2014).

#### 2.2.6. Grafen Türevleri

Uygulamalar için bir enerji boşluğu gerekmektedir ve grafenin sıfır band boşluğuna sahip olması pratik uygulamalarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, grafenin özelliklerinin kontrolü için yeni yöntemler geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Grafenin yükseltgenmiş iki türevi, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksittir (rGO) (Suvarnaphaet ve Pechprasarn, 2017) (Şekil 2.11).

GO, düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir ve suda çözünmektedir. rGO ise suda çözünürlüğü zayıftır fakat elektriksel iletkenliği oldukça iyidir. GO'nun sulu çözeltilerde mükemmel çözünürlüğe sahip olması esas olarak, sahip olduğu hidroksil, epoksit, karboksil ve karboksilik gibi oksijen atomu bakımından zengin hidrofilik gruplar içermesinden kaynaklanmaktadır. GO'nun indirgendiği düşünüldüğünde, oksijen içeren grupların çoğu, özellikle hidroksil (C–OH), epoksi (C–O–C), karboksilik asit (COOH) grupları uzaklaştırılmaktadır. Bu nedenle, GO,  $\pi$ -konjugasyonu bakımından zengin grafen türevine, yani indirgenmiş grafen oksite dönüşmektedir. Grafen tabakasındaki  $\pi$ -konjugasyonu

grafenin iletkenliğini geri kazandırmaktadır, ancak grafenin suda ve diğer organik çözücülerde çözünürlüğünü azaltmaktadır. Çözünürlükteki düşüşün grafenin işlenebilirliğini azaltması kaçınılmazdır ve dolayısıyla bu durum uygulamalarını sınırlamaktadır. Bütün bu sebepler, grafenin modifiye edilmesini oldukça cazip hale getirmektedir (Hu ve Sun, 2013). Grafenin bir başka özelliği ise fotolüminesans yapabilmesidir (Bonaccorso ve ark., 2010). Bu sayede uygun bir band aralığı oluşturulabilmektedir. Bu yöntemde kullanılan grafen türevleri, nanoelektronik uygulamalar için umut verici olan grafen nanoşeritler (GNRs)ve grafen kuantum (GQDs) noktalarıdır (Ritter ve Lyding, 2009; Pumera, 2013).



**Şekil 2.11.** Grafen türevlerinin yapısı (Zhao ve ark., 2017).

### 2.3. Yeşil Kimya

Literatürde "yeşil" ve "sürdürülebilir" terimleri çeşitli araştırma alanlarının terminolojisinde artan bir ivmeyle kullanılmaktadır. "Yeşil kimya" olarak nitelendirilen çığır açıcı terim, dünyadaki çevre sorunlarının üstesinden gelebilmek ve yoksulluğu önlemek için hazırlanan Brundtland raporu ve Amerikan Kimya Konseyi girişimleri ile dikkat çekmiştir. Takip eden süreçte çevresel atıkların önlenmesi, atom ekonomisi, daha az zararlı kimyasal sentezler gibi 12 yeşil kimya ilkesi tanımıyla konsept tamamlanmıştır. Genel olarak yeşil kimya, akademi, endüstri ve hükümetin sürdürülebilir bir uygarlığın gelişmesi için çabalarını bir araya getirmeye çalıştığı bilimsel ve ekonomik bir içerik olarak düşünülebilmektedir (Vaccaro, 2016; www.acs.org). Yeşil kimya, kimya bilimi ve üretiminin sürdürülebilir, güvenli ve kirletici olmayan bir şekilde uygulanması ve az veya sıfır atık üretimiyle minimum malzeme veya enerji tüketilmesi şeklinde tanımlanabilmektedir. Yeşil kimya, kullanılan kimyasalların risklerini azaltarak insan sağlığı ve çevreyi korurken, kâr artırmak ve yeniliklere teşvik etmek amacındadır (Manahan, 2006). Grafen ve türevlerinin, sürdürülebilir kaynaklardan

Üretilen yeşil polimerlerle oluşturdukları kompozitler sayesinde çevreye dost malzemelerin elde edildiği çalışmalar yapılmaktadır (Guo ve ark., 2009; Deshmukh ve ark., 2016).

Guo ve ark. (2009), grafit oksitin elektrokimyasal indirgenmesi yoluyla, geniş bir ölçekte yüksek kaliteli grafen nanomalzeme elde etmişlerdir. Bu yöntem, hızlı ve kirliliğe sebep olmayan doğa dostu bir yöntemdir.

Deshmukh ve ark. (2016), hidroksipropil metil selüloz (HPMC) ve polivinil alkol (PVA) polimer matrisi ile grafen oksitin (GO) kombinasyonunu içeren polimer/inorganik nanokompozit filmler hazırlamılar ve dolgu maddesi olarak da çinko oksit (ZnO) kullanmışlardır. Yapılan bu çalışmayla elde edilen oldukça esnek HPMC/PVA/ZnO/GO nanokompozit filmler, çok uygun maliyetli ve evre dostu bir süreç olan kolloidal karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Yadav ve ark. (2013), basit bir çözelti karıştırma-buharlaştırma yöntemini kullanarak, biyobozunur ve yüksek performanslı sodyum karboksimetil selüloz/grafen oksit (Na-CMC/GO) nanokompozit filmleri hazırlamışlardır. Yapılan bu çalışma basit ve evre dostu bir çalışma olarak yeşil kimya çalışmaları kapsamındadır. Sahoo ve ark. (2015), yeşil sentez yaklaşımıyla, tehlikeli kimyasal veya katalizörler kullanmadan, büyük ölçekli bir sentez işlemi ile bor katkılı grafen elde etmişlerdir. Elde edilen bu malzeme, lityum-iyon pil uygulamalarında yüksek performanslı anot malzemesi olarak grafenin kullanımı için kolay bir yol göstermektedir.

## **2.4. Nanoteknoloji**

Nanoteknoloji, bir metrenin bir milyarda biri boyutuna sahip çeşitli madde yapılarıyla ilgilenen ve temel olarak tüm teknik disiplinlerde mevcut araştırma ve geliştirme çalışmalarında kullanılan disiplinler arası bir alandır. Nanoteknoloji kelimesi nispeten yeni olsa da, nanometre boyutlarındaki yapılar ve işlevsel cihazların varlığı yeni değildir ve aslında bu tür yapılar, yaşamın kendisi olduğu sürece dünyada varolmutur (Poole ve Owens, 2003). Nanoteknoloji, temel olarak fizik, kimya, biyoloji, tıp ve mühendislik gibi tüm teknik disiplinlerin mevcut araştırma ve geliştirme faaliyetleri için en önemli alanlardan biridir. Nanoteknoloji, yaklaşık 1-100 nanometre arasındaki boyutta maddenin anlaşılması ve kontrolü amacıyla polimer bilimi ve teknolojisini içermekte ve bu alandaki araştırmalar, polimer esaslı biyomalzemeler, nanopartikül ilaç salım sistemleri, elektroirme tekniğiyle nanolif eldesi, polimer karışımları ve nanokompozitler gibi çok çeşitli konuları

kapsamaktadır. Son zamanlarda polimer esaslı nanokompozitlere olan ilgi, karbon nanotüpler, karbon nanolifler, grafen, nanokristalin metaller ve bir dizi nano ölçekli malzeme ile ilgili yeni çalışmalar içeren gözlemlerle ortaya çıkmıştır (Paul ve Robeson, 2008; Adams ve Barbante, 2013).

#### **2.4.1. Nanomalzemeler**

Nanobilim ve nanoteknoloji, yeni veya geliştirilmiş malzemeler üretmekle ilgilenmektedir. Nanomalzemeler, genel olarak 100 nanometre veya daha az iç ve dış yapıya sahip olan nano ölçekte malzemeler olarak kabul edilmektedir. Parçacık, tüp, çubuk, lif, tanecik veya kompozit şeklinde olabilmektedir ([www.royalsociety.org](http://www.royalsociety.org)). Nanomalzemeler boyutlarına göre gruplandırılmaktadır; boyutsuz (0D) olanlar nanopartiküller, tek boyutlu (1D) olanlar nanoteller, nanoçubuklar ve nanotüpler, iki boyutlu (2D) olanlar tek veya çok tabakalı ince filmler ve üç boyutlu (3D) olanları ise nanokompozitlerdir. Grafenin uygulama alanlarından biri de nanokompozitlerdir. Grafen nanokompozitler, gelişen mekanik, ısı, elektriksel özellikleri sayesinde özellikle son yıllarda araştırmacılar tarafından artan bir ilgiyle çalışılmaktadır (Young ve ark., 2012).

##### **2.4.1.1. Grafen Nanokompozitler**

Nanokompozit, en az bir boyutunun nanometre aralığında yer aldığı, kompozit ya da yapısal olarak bir veya daha fazla katı faz, metal seramik veya polimer içeren bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Kompozit malzemelerin yapısı genel olarak iki fazdan oluşmaktadır. Bunlardan biri, matris olarak kabul edilen sürekli faz ile matris tarafından çevrelenmiş ve içinde dağılmış, değişik özelliklere sahip takviye olarak adlandırılmaktadır. Nanomalzemenin polimer ile birleşimi, sadece polimeri güçlendirmek için değil, aynı zamanda, morfolojik modifikasyonu veya iki bileşen arasındaki elektriksel etkileşime dayanan yeni elektronik özellikleri kazandırmayı da içermektedir. Kullanılan bileşenlerin doğasına ve hazırlama yöntemine bağlı olarak, farklı kompozit özellikleri elde edilebilmektedir (Singh, Ohlan ve Dhawan, 2012). Olağanüstü fiziksel özellikleri ve çeşitli polimer matrislerinde dağılabilme yeteneği sayesinde grafenin keşfi ile yeni bir polimer nanokompozit sınıfı elde edilmiştir (Kim, Abdala ve Macosko, 2010). Çeşitli polimer ve nanopartikül kompozitler grafenin eşsiz özelliklerine dayanılarak geliştirilmiştir. Grafen, iki boyutlu yapısı sayesinde geniş bir yüzey alanına ve üstün mekanik, elektriksel ve ısı

özelliklere sahip bir malzemedir (Singh ve ark., 2011). Elektrokimyasal uygulamalar, lityum-iyon piller, sensörler, güneş pili, su arıtma, süper kapasitörler, ilaç salım sistemleri ve doku mühendisliği gibi pek çok uygulama alanında grafen nanokompozitler kullanılmaktadır. Polimer matrisi içerisinde grafen, elde edilen kompozitin özelliklerinin geliştirilmesine olanak sağlayarak takviye görevi görmektedir. Grafenin yüzeyi ile polimer arasındaki bağlanma etkisi, grafene olan ilginin artmasına yardımcı olan çeşitli grafen nanokompozit yapılarla sonuçlanmaktadır (Mittal ve ark., 2015).

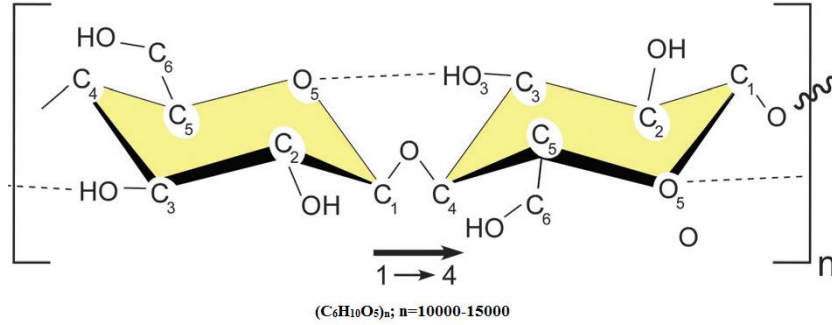
## 2.5. Selüloz ve Özellikleri

Biyolojik temelli malzemeler yenilenebilirliği ve biyolojik olarak parçalanabilirliği sayesinde oldukça dikkat çekmektedir. Dünyadaki en bol, doğal ve yenilenebilir biyopolimer kaynağı olan selüloz, çevre dostu bir malzemedir ve ilginç yapısı ve özellikleriyle tükenmez bir ham madde olarak kabul edilmektedir. Selüloz; ağaçlar, bitkiler, tünikler ve bakteriler gibi çeşitli biyokütle formlarında yaygın olarak bulunan zincir polimer yapısında basit bir şekerdir. Bitki hücre çeperinin esas maddesini oluşturan selüloz, d-glikopiranoz halkalarının  $\beta$ -(1,4) glikozidik bağ ile birbirine bağlandığı doğrusal polisakkarittir (Şekil 2.12) (Han ve ark., 2011; Valentini ve ark., 2013).

Selüloz, iskelet boyunca hidroksil gruplarının yoğunluğu sebebiyle, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları açısından oluşmaktadır. Bu sebeple, selülozda kristalin ve amorf olmak üzere iki yapı bölgesi bulunmaktadır. Selüloz, kimyasal olarak kararlı, renksiz, kokusuz ve toksik olmayan katı bir polimerdir. Ayrıca, nispi ısıl kararlılık, yüksek soğurma kapasitesi ve değişebilir optik özelliklere sahip, biyoyumlu, biyobozunur, hidrofilik karakterde doğal bir polimerdir. Bu özellikler, selülozun geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamaktadır (Qiu ve Hu, 2013).

Selülozun en büyük dezavantajı zayıf mekanik özellikleridir. Selülozun sahip olduğu hidroksil grupları sayesinde polimerlerle modifikasyonu, mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Selülozun diğer malzemelerle karıştırılması, fonksiyonel kompozitlerin hazırlanması için ilginç bir yaklaşımdır. Selüloz kullanılarak hazırlanan kompozitlerin potansiyel uygulama için yeni polimerik malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir yöntem olduğu kabul edilmektedir (Moon ve ark., 2011; Son, Rhee ve Park, 2015).

Kopolimerler, parçacıklar, jeller, membranlar ve filmler gibi selülozik kompozit malzemeler, kimyasal modifikasyonlar veya katkılama (doping) yoluyla elde edilebilmektedir. Kimyasal modifikasyonlar, homojen ve heterojen koşullarda gerçekleştirilebilmektedir. Katkılamada ise selüloz veya selüloz türevleri matris, dolgu maddesi veya kaplamalar olarak işlev görmektedir (Qiu ve Hu, 2013).



**Şekil 2.12.** Selülozun yapısı (Moon ve ark., 2011).

En bol bulunan selüloz ve selüloz türevleri, yani doğal biyopolimerler; 2-hidroksietil selüloz (HEC), karboksimetil selüloz (CMC), metil selüloz (MC) ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) çeşitli endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Roşu ve ark., 2017).

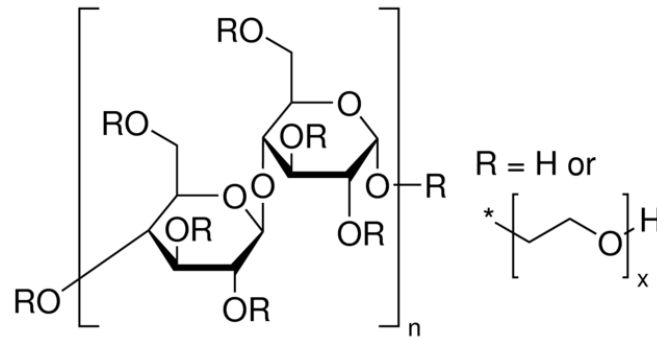
### 2.5.1. 2-Hidroksietil Selüloz (HEC)

2-Hidroksietil selüloz (2-HEC),  $\beta$ -(1,4) glikozidik bağına sahip, selülozun iyonik olmayan bir türevidir (Şekil 2.13). 2-HEC, hidrofilik bir biyopolimerdir ve ham madde olarak doğal polimer liflerin kullanıldığı bir dizi kimyasal işleme üretilmektedir. Suda çözünmektedir, çünkü su moleküllerinin polimerdeki serbest hidroksil gruplarına erişimi için küçük sübstitüe gruplar küçük bir sterik engel oluşturmaktadır. Bu durum, kısa sürede hızlı ve yüksek bir şişme derecesi ile sonuçlanmaktadır. Biyolojik olarak uyumlu ve hidrofilik karakterde olması, serbest radikal süpürücü özelliği, elektrostatik ve hidrojen bağlama yeteneği ve polimer zincirinin dizilişi ile 2-HEC, modern yara örtüleri için önerilen bir polimer özelliklerine sahiptir (Rošic ve ark., 2011; Zhang ve Yang, 2017).

Biyobozunur bir malzeme olarak 2-HEC, kıvam arttırıcı, yapıştırma, dispersiyon, emülsifikasyon, film oluşturma, süspansiyon, absorpsiyon, yüzey aktivitesi, su tutma ve



koloid koruma gibi eşsiz özellikleri sayesinde yağ üretimi, kaplama, yapı, ilaç, kağıt işleme, elektroçirme, makromoleküler polimerizasyon ve benzeri alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, 2-HEC gibi doğal biyomalzemeler daima mekanik özelliklerinin yetersizliği problemiyle karşı karşıyadır. Bu nedenle, 2-HEC'in mekanik özelliklerinin basit ve verimli yöntemlerle geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun sonucu olarak, 2-HEC gibi polisakkarit bazlı filmlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için pek çok çalışma yapılmaktadır. 2-HEC'in mekanik mukavemet gibi polimer özelliklerini iyileştirmenin önemli bir yolu inorganik malzemelerle modifikasyonudur (Zhang ve Yang, 2017). 2-HEC ile grafen ve türevleri kullanılarak hazırlanan nanokompozit filmlerle ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Mianehrow ve ark., 2015; Mianehrow ve ark., 2016).



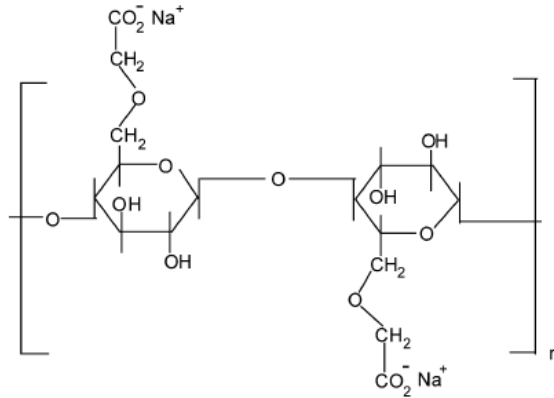
Şekil 2.13. 2-HEC'in kimyasal yapısı (www.sigmaaldrich.com).

### 2.5.2. Sodyum Karboksimetil Selüloz (Na-CMC)

Sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC), suda çözünebilen yarı sentetik selüloz türevidir ve sodyum monokloroasetatın alkali ortamda selüloz ile reaksiyona sokulmasıyla üretilen bir anyonik doğrusal polisakkarittir. CMC polimerleri, zayıf asidik grupların varlığı sebebiyle polielektrolit özellikler gösteren doğrusal β-(1,4) bağlı glikopiranozlardan oluşmaktadır. (Şekil 2.14) (Yadav, Rhee ve Park, 2014; Zhang, Zhai ve He, 2014). Selüloz molekül yapısında, suda çözünürlüğünü kolaylaştıran bir dizi sodyum karboksimetil (-CH<sub>2</sub>COONa) grubuna sahiptir. CMC'nin sahip olduğu çeşitli özellikler üç faktöre bağlıdır; polimerin molekül ağırlığı, anhidroglikoz birimi başına ortalama karboksil içeriği sayısı ve polimer zincirleri boyunca karboksil süstituentlerin dağılımı (Biswal ve Singh, 2004).

CMC'deki sayısız hidroksil ve karboksilik grupları, su bağlama ve nem absorplama özelliklerini sağlamaktadır. Ayrıca CMC, yüksek viskoziteye sahip, yenilenebilir,

biyoyumlu, biyobozunur, toksik ve alerjik olmayan düşük maliyetli önemli endüstriyel bir polimerdir. Bu nedenle CMC; flokülasyon, ilaç, deterjan, tekstil, kağıt ve gıda gibi pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır. Aynı zamanda CMC, metal iyonlarının uzaklaştırılması için etkili bir adsorbandır, çünkü metal iyonlarıyla şelatlaşabilen ve organik bileşiklerle etkileşime girebilen hidroksil ve karboksil fonksiyonel gruplarına sahiptir. Adsorpsiyon, yüzey alanına bağlı olduğundan, adsorbanlar genellikle gözenekli yapılar veya nanopartiküller olarak hazırlanmaktadır. Bir malzemenin mukavemetini artırmanın başka bir yolu da takviye edici dolgu maddeleri eklemektir. Bu amaçla, grafen, grafen oksit gibi karbon türevi malzemeler CMC polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Yadav, Rhee ve Park, 2014; Zhang ve ark., 2014). Sahip oldukları mekanik, elektriksel ve diğer üstün özellikleri sayesinde Na-CMC ve grafen modifikasyonu ile elde edilen Na-CMC/grafen kompozitler, lityum-iyon pillerinin performansını artırmak için umut vaadeden malzemeler arasındadır (Nabokaa, Yim ve Lebdeha, 2016).

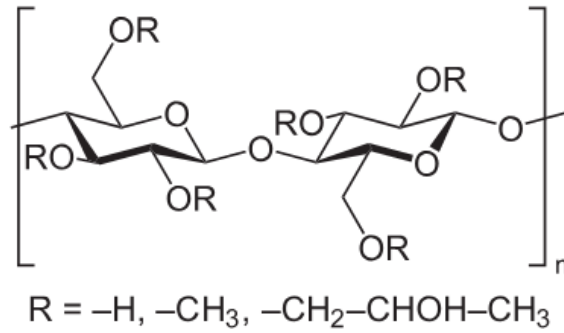


**Şekil 2.14.** Na-CMC'nin kimyasal yapısı (Biswal ve Singh, 2004).

### 2.5.3. Hidroksipropil Metil Selüloz (HPMC)

Hidroksipropil metil selüloz (HPMC) selüloz eter grubuna ait, biyoyumlu, biyobozunur ve suda çözünen bir biyopolimerdir (Majumder, Biswas ve Majee, 2016) (Şekil 2.15). Ayrıca HPMC, polar organik çözücülerde de çözünmektedir. HPMC, sıcak ve soğuk organik çözücülerde çözünebilirliği ile eşsiz çözünürlük özelliklerine sahiptir. HPMC'nin sulu çözeltilerinden esnek ve şeffaf filmler elde edilebilmekte ve jelleşme sıcaklığı olan 75-90°C'a ısıtıldığında ise jel oluşturma özelliğine sahiptir.

Hidrofilik bir polimer olan HPMC, koruyucu kolloid, kalınlaştırıcı, emülsifiyer ve stabilize edici ajan olarak gıda endüstrisinde ve ilaç taşıyıcı sistemler olarak oral ilaç tedavisinde yaygınca kullanılmaktadır (Deshmukh ve ark., 2016; Pandey ve ark., 2017) . HPMC, kaplama veya film olarak gıda ambalajlamasında da kullanılmaktadır (Moura ve ark., 2008). HPMC, mükemmel film oluşturma yeteneğine sahip olan yarı kristalin bir polimerdir. Grafen ve türevleri kullanılarak hazırlanan HPMC nanokompozit filmler geniş kullanım alanına sahiptir (Ghosh ve ark., 2014; Terzopoulou, Kyzas ve Bikiaris, 2015).



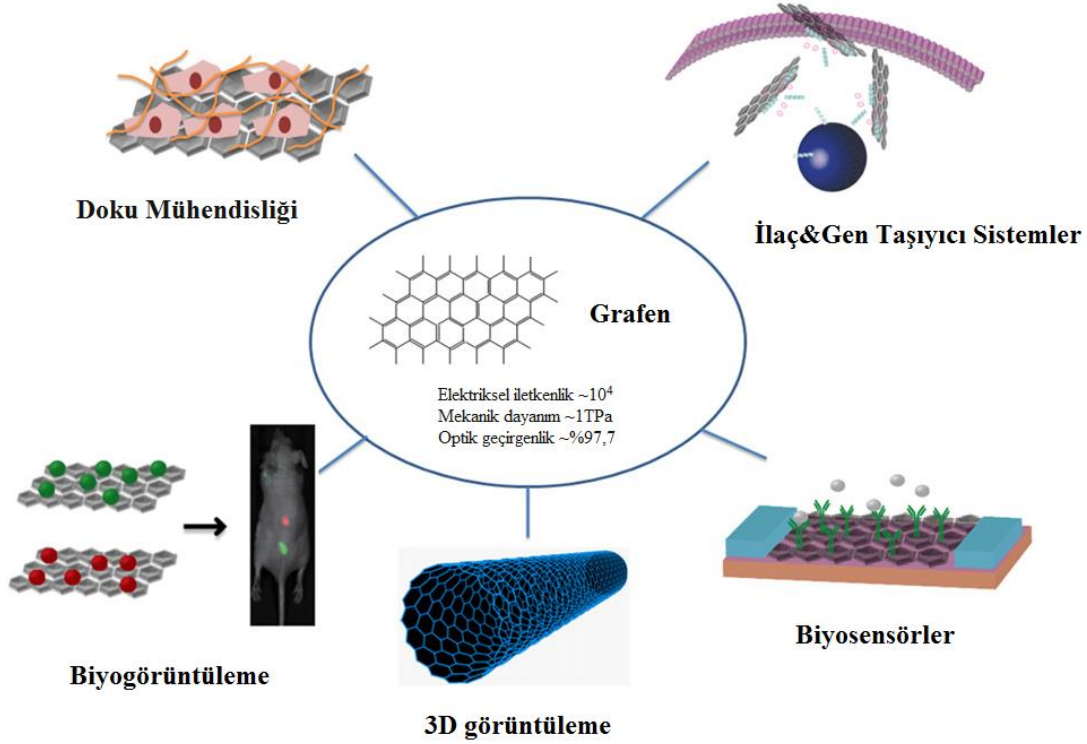
**Şekil 2.15.** HPMC'nin kimyasal yapısı (Majumder, Biswas ve Majee, 2016).

## 2.6. Grafenin Uygulamaları

Grafen ve türevleri, benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde, biyomedikal, enerji ve çevre uygulamaları olmak üzere geniş bir yelpazede pek çok alanda artan ilgi ile çalışılmaktadır.

### 2.6.1. Biyomedikal Uygulamaları

Grafen, bilinen en iyi ve en dayanıklı tek tabakalı malzeme olarak kabul edilmektedir. 2D yapısı ve yüzeyindeki delokalize  $\pi$  elektronlarının varlığı, hidrofobik etkileşimler ve  $\pi$ - $\pi$  istifleme yoluyla ilaç yükleme için kullanılabilir. Ayrıca, grafenin geniş yüzey alanı, hem kovalent hem de kovalent olmayan yüzey modifikasyonu yoluyla yüksek yoğunluklu biyolojik fonksiyonelleştirmeye izin vermektedir. Grafenin in-vivo davranış ve biyoaktivitesi ile ilgili olarak ilaç taşıyıcı sistemler, doku mühendisliği, biyosensörler gibi çeşitli alanlarda çalışmalar yapılmaktadır (Goenka, Sant ve Sant, 2014). Şekil 2.16'da grafen esaslı malzemelerin bazı biyomedikal uygulamalarının şematik gösterimi görülmektedir (Shin ve ark., 2016).



Şekil 2.16. Grafenin çeşitli biyomedikalik uygulamaları (Shin ve ark., 2016).

### 2.6.1.1. İlaç Taşıyıcı Sistemler

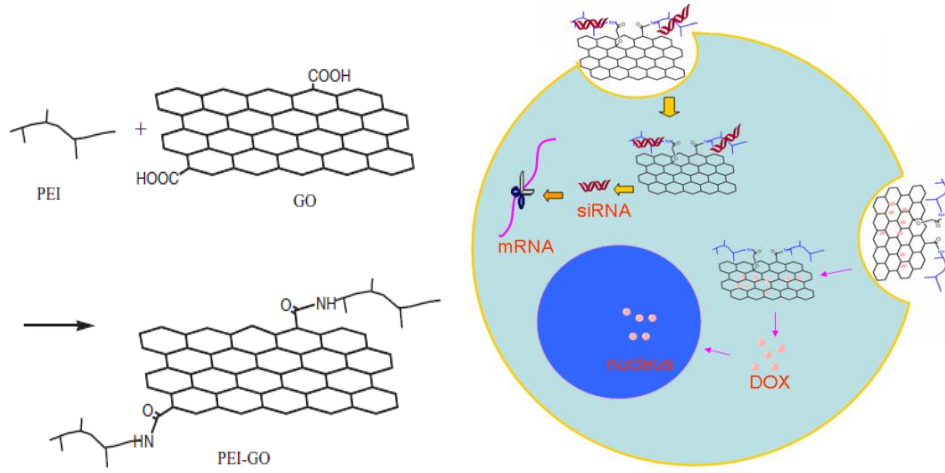
İlaç taşınım sistemlerinde grafenin davranışı, pH, sıcaklık, ultraviyole veya görünür ışıklar, kimyasal maddeler veya elektriksel alan ile hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler,  $\pi$ - $\pi$  istifleme ve elektrostatik etkileşimler gibi kovalent olmayan dinamik bağ etkileşimlerine dayanmaktadır. Ayrıca, bir ilaç taşıyıcı malzeme olarak grafen, tek bir tabakasının her iki tarafına da ilaç bağlanabilmesi açısından oldukça önemli bir malzemedir (Rana ve ark., 2011). Geniş spesifik yüzey alanı, bol miktarda serbest  $\pi$  elektronları ve amfifilik karakter gibi mükemmel özellikleri sayesinde grafen esaslı malzemeler, çözünür olmayan aromatik ilaçlarla ilacın etki gücüne zarar vermeksizin,  $\pi$ - $\pi$  istifleme, hidrofobik etkileşimler, elektrostatik etkileşimler gibi kovalent olmayan bağlar oluşturabilmektedir. İlaçlar ve grafen esaslı malzemeler arasında kovalent olmayan etkileşimlerin yanı sıra, kovalent etkileşimler de mevcuttur (Zhang, Wang ve Zhai, 2016).

Lu ve ark. (2012), beyin tümörlerinin tedavisi için kemoterapötik bir ilaç olan 1,3-bis(2-kloroetil)-1-nitrozoureyi (BCNU), esterleşme yoluyla poliakrilik asit-grafen oksit (PAA-GO) ile reaksiyona sokmuşlardır. Bu şekilde elde edilen nano taşıyıcı sistem, ilacın ısı

kararlılığını geliştirmiş ve BCNU'nun sınırlı olan yarı ömrünü önemli bir ölçüde uzatmıştır. İlaç salımını kontrol etmek amacıyla ester bağlarının hidrolizi kullanılmıştır. Bununla birlikte, çoğu durumda, ilaçlar ve grafen esaslı malzemeler arasındaki etkileşimler kovalent olmayan bağlarla sağlanmaktadır. Örneğin, Liu ve ark. (2008), bir anti kanser ilacı olan SN38-kamptotesinin (CPT) nano taşıyıcısı olarak nanografen oksit-polietilen glikol (NGO-PEG) kompleksini üretmiş ve sonuçta serbest SN38'e göre daha yüksek antikanser etkinliği, daha yüksek fizyolojik kararlılık elde etmişlerdir. Jin ve ark. (2013), ilaca dirençli MCF-7/ADR isimli kanser hücrelerini öldürmek için *doksorubisin* (DOXO) ilaç salımı amacıyla  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri yoluyla hematin modifiye edilmiş grafen oksit hibritlerini hazırlamıştır. DOXO, çeşitli kanser tedavilerinde yaygın olarak kullanılan aromatik bir kemoterapi ilacıdır (Liu ve ark. 2007). Salım veriminin pH'a bağlı olduğu, daha düşük pH'ta daha fazla ilacın salındığı gözlenmiştir. Altı gün boyunca DOXO'nun %30'unun salındığı ve kanser hücrelerin öldürülmesi için sitoplazma ve çekirdekte DOXO yüklü hematin-GO hibritlerinin etkili bir şekilde biriktiği gözlenmiştir (Zhao ve ark., 2017).

### **2.6.1.2. Gen Taşıyıcı Sistemler**

Gen terapisi; kistik fibroz, Parkinson hastalığı ve kanser gibi genetik bozuklukların neden olduğu çeşitli hastalıkları tedavi etmede genlerin kullanıldığı yeni ve umut verici bir yaklaşımdır. Gen terapisinin gelişmesinde karşılaşılan en büyük zorluk, etkili ve güvenli gen vektör sistemlerinin olmamasıdır (Shen ve ark., 2012; Zhao ve ark., 2017). Yüksek yükleme verimi ve gen transfeksiyon etkinliği nedeniyle, grafen esaslı nanomalzemeler gen taşınımı için uygun adaydır. Sitotoksiteyi azaltmak ve elektrostatik olarak anyonik oligonükleotidler ile etkileşime olanak sağlayan katyonik yüzey özelliklerini elde etmek amacıyla, grafen türevlerinin, kitosan, poliamidoamin, polietilenimin (PEI) gibi polimerlerle modifiye edilmesi gerekmektedir. Zhang ve ark. (2011), PEI konjuge edilmiş grafen oksit kullanarak, siRNA ve DOXO'nun sıralı olarak hücrelere taşınmasını ve bu sayede oluşturulan sinerjik bir etki ile tedavi verimliliğinin önemli ölçüde artmasını sağlamışlardır (Şekil 2.17). Chen ve ark. (2011) ve Feng, Zhang ve Liu (2011), farklı molekül ağırlıklarına sahip PEI ile modifiye edilmiş GO kullanarak gen taşınım çalışmaları yapmışlardır. Çalışmaları sonucunda, PEI-GO kompleksinin sitotoksitesinin önemli ölçüde düşük ve transfeksiyon etkinliğinin yüksek olduğunu gözlemlemişler ve yeni bir nano gen taşınım malzemesi olarak GO'nun başarılı bir şekilde kullanıldığını göstermişlerdir.



**Şekil 2.17.** PEI-GO kovalent bağlanma reaksiyonu ve siRNA ve antikanser ilaçlarının sıralı olarak taşınımının şematik gösterimi (Zhang ve ark., 2011; Shen ve ark., 2012).

### 2.6.1.3. Kanser Tedavisi

Nanopartiküllerin doğrudan hedeflenen hücrelere taşınım potansiyeli, bulaşıcı hastalıkların terapötik uygulamalarında ve ilaç taşınımının en iyi seçenek olduğunun kanıtlanmasında önemlidir. In-vitro test ile ilaç uygulamalarında grafen ile yapılan çalışmalar çok başarılı olmuştur. Kanser tedavisinde, grafen ve türevleri, in-vivo çalışmalarda ilaç uygulamasında kullanılmaktadır (Dus ve Prusty, 2012).

Yang ve ark. (2010), tümörlü doku aşılansmış çeşitli fare modellerinde polietilen glikol (PEG) modifiye edilmiş nanografen kullanılarak in-vivo tümör alımı ve etkili fototermal tedavi yöntemini çalışmışlardır. Bu çalışma, damar içi uygulama yoluyla in-vivo fototermal tedavide, karbon nanomalzemelerin kullanılmasının ilk başarısını kanıtlamakta ve kanser tedavisinde grafenin büyük bir umut vaat ettiğini göstermektedir. Zhang ve ark. (2011), fototermal terapi ve kemoterapi kombinasyonu ile tek sistemde, in-vitro ve in-vivo anti-tümör etkisini gözlemlemek için DOXO yüklenmiş polietilen glikol (PEG) modifiye edilmiş nanografen oksit malzemesini geliştirdiler. Bu çalışmada, kemo-fototermal tedavi kombinasyonu ile, tek başına kemoterapi veya fototermal terapi uygulamasına göre daha güçlü bir şekilde kanserli hücreler yok edilerek büyük bir başarı elde edilmiştir.

### 2.6.1.4. Doku Mühendisliği

Doku mühendisliği, bir doku veya organın işlevini iyileştirmek, sürdürmek veya onarmak için biyolojik modeller geliştirmeye çalışan disiplinler arası bir alandır. Vücuttaki farklı

dokular farklı mekanik, elektriksel veya fiziksel özelliklere sahiptir. Tek başına bir biyomalzeme, doğal dokunun fiziksel ve biyolojik özelliklerini taklit edemeyebilir. Bu nedenle, farklı gereksinimleri karşılayan, çoklu bileşenlere sahip hibrit malzemeler, yapay dokular elde etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek elastikiyet, mukavemet ve esneklik gibi mükemmel mekanik özellikler ve düz yüzeylerde çeşitli işlevlerinin uyarlanabilir olması sayesinde grafen, istenilen özelliklere sahip doku mühendisliği malzemeleri elde etmek için çeşitli biyoaktif malzemelerle birleştirilebilmektedir. Grafen, hidrojeller, biyobozunur filmler, elektroçirime yöntemi ile elde edilen lifler ve diğer doku mühendisliği iskeletlerinde destek malzemesi olarak kullanılmaktadır (Goenka, Sant ve Sant, 2014; Shin ve ark., 2016).

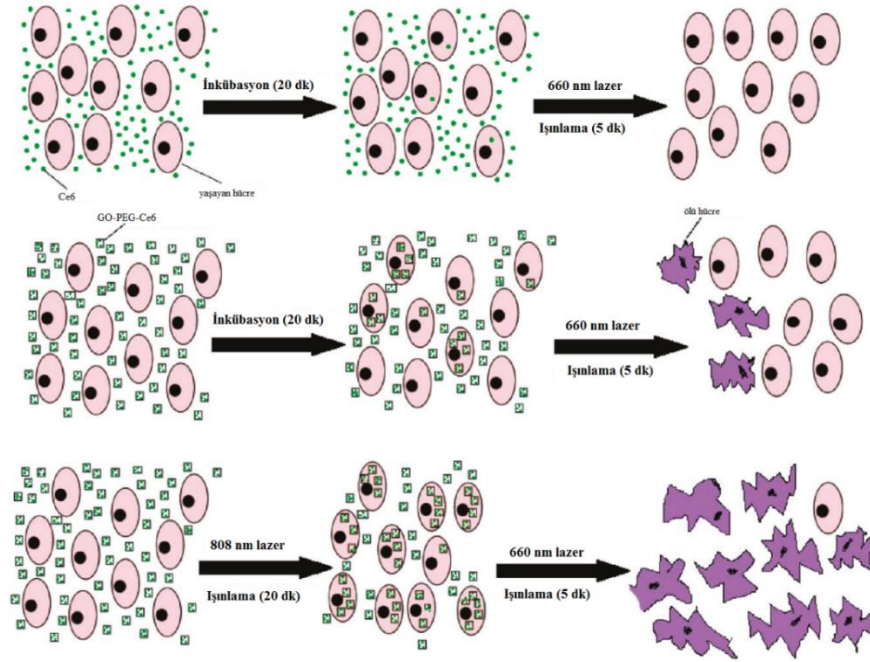
Xie ve ark. (2015), kemik doku mühendisliği çalışması olarak üç boyutlu grafen oksit-hidroksiapatit hidrojelini hazırlamışlardır. Elde edilen oldukça gözenekli hidrojel, güçlü mekanik özellikler, yüksek elektriksel iletkenlik ve insan mezenkimal kök hücrelerine iyi hücre uyumluluğu göstermiştir. Depan ve ark. (2011), grafen oksitin karboksil grupları ile kitosanın amin gruplarını kovalent bağ ile bağlayarak kitosan-grafen ağ yapısı iskelelerini elde etmişlerdir. Bu iskelelerin, çeşitli ortam koşulları altında şeklini koruduğunu, ayrıca iyi mekanik özellikler ve düşük degradasyon oranına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

#### **2.6.1.5. Fototerapi**

Normal dokulara veya sağlıklı hücrelere verilen hasarların kaçınılmaz olduğu cerrahi ve radyasyon tedavisi gibi geleneksel kanser tedavi yöntemlerinde birçok kısıtlama mevcuttur. Fotodinamik ve fototermal terapi de dahil olmak üzere fototerapi, daha az yan etki, tüm bedeni etkileyen toksisitenin daha az olması ve gelişmiş anti-kanser terapisi ile kanser tedavisinde umut verici bir yaklaşımdır. Yakın infrared bölgede üstün optik absorpsiyon ve yüksek fototermal dönüşüm, yüksek spesifik yüzey alanı ve düşük maliyet gibi mükemmel özellikleri sayesinde grafen esaslı malzemeler, fototerapide ideal kullanılmaktadır (Zhang, Wang ve Zhai, 2016).

Yang ve ark. (2015), fototermal terapi ile tümör hücrelerinin hedefe yönelik tedavisini kolaylaştırmak için aptamer-altın nanopartikül- grafen oksit (Apt-AuNP-GO) nanokompoziti sentezlemişlerdir. Elde edilen nanokompozit malzemenin, spesifik hedefleme yeteneği, mükemmel biyouyumluluk gibi özellikleriyle meme kanserinin

fototermal tedavisinde büyük bir öneme sahip olduğu düşünülmektedir. Tian ve ark. (2011), ışığa duyarlı bir molekül olan klorin e6 (Ce6), polietilen glikol (PEG) üzerine yükleyerek çok moleküllü  $\pi$ - $\pi$  istiflemesiyle grafen oksit (GO) ile modifiye etmişlerdir (Şekil 2.18). Elde edilen GO-PEG-Ce6 kompleksi suda çözünebilmekte ve fotodinamik terapi için ışık uyarımı altında dikkate değer ölçüde kanser hücresi yıkım etkisi sunmaktadır.



**Şekil 2.18.** Fototerapi ile kanser hücrelerinin yıkımının şematik gösterimi (Tian ve ark., 2011).

### 2.6.1.6. Biyosensörler

Biyosensörler, dış etkenler sayesinde canlı vücudunda gerçekleşen biyolojik bir olayın elektrik sinyaline dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır (Tüylek, 2017). Grafen, DNA algılama, protein analizi gibi biyonanoteknoloji çalışmalarında önemli bir malzemedir. Grafen ve türevleri, trombin, adenosin trifosfat (ATP), oligonükleotid, aminoasit, dopamin gibi çeşitli biyomoleküllerin biyolojik algılanması ve tespitinde önemli bir kullanım alanına sahiptir (Dus ve Prusty, 2012). Geniş yüzey alanı, güçlü elektriksel iletkenliği ve kimyasal veya fiziksel etkileşimler yoluyla çeşitli biyomoleküllerin yüklenebilmesi gibi mükemmel yetenekleri kullanılarak grafen oksit esaslı pek çok biyosensör geliştirilmiştir (Artiles, Rout ve Fisher, 2011).



Batumalay ve ark. (2014), deiyonize sudaki ürik asit konsantrasyonlarının saptanması amacıyla bir polimer kompozitinde farklı konsantrasyonlarda grafen ile kaplanmış basit bir fiber optik sensör önermiştir. Grafen sayesinde elde edilen sensör, hassas, verimli ve kararlıdır. Ruan ve ark. (2013), polidopamin-grafen (PDA-GN) hibrit filmini kullanarak, oldukça hassas saptama hassasiyetine sahip bir glikoz biyosensör üretmişlerdir. Bu çalışmada, yeni bir PDA-GN esaslı enzim biyosensörünün üretilmesi için yeşil, kolay ve düşük maliyetli bir yaklaşım geliştirilmiştir.

### **2.6.1.7. Biyogörüntüleme**

Biyogörüntüleme, biyolojik süreçlerin en küçük hücre içinden en büyük düzeye kadar gözlenmesini sağlamaktadır. Biyogörüntüleme, erken evrede hastalığın tespit edilmesi ve tedaviye verilen yanıtın izlenmesini sağlamaktadır. Küçük moleküler boyalar veya biyomoleküllerle konjuge edilmek suretiyle yüzey modifikasyonuna olanak sağlaması ve sahip olduğu kendine özgü lüminesans özellikleri sayesinde grafen esaslı malzemeler, biyolojik görüntüleme uygulamalarında kullanılmaktadır (Zhao ve ark., 2017). Süperparamanyetik demir oksit nanopartiküller (IONP), biyolojik görüntüleme uygulamalarında popüler malzemelerdir. Polietilen glikol (PEG) modifiye edilmiş ve DOXO yüklenmiş GO-IONP, hedefe yönelik ilaç uygulaması ve biyogörüntüleme uygulamalarında başarıyla kullanılmaktadır (Goenka, Sant ve Sant, 2014). Zhu ve ark. (2011), yüksek bir kuantum verimine sahip, grafen kuantum noktaları (GQDs), grafen oksit ve tek adımlı solvotermal yöntem kullanarak hazırlamışlardır. Elde ettikleri GQD'lerin, çoğu polar çözücüde çözünebilir, yüksek kararlılık, biyoyumluluk, düşük toksisite ve çevre dostu olma gibi özellikleriyle mükemmel bir biyogörüntüleme ajanları olduğunu göstermişlerdir.

### **2.6.2. Enerji Uygulamaları**

Grafen ve türevleri, yüzey morfolojisi, elektriksel, optik ve mekanik özellikler gibi sahip oldukları benzersiz özellikleri sayesinde enerji dönüşüm performansını artırarak güneş pilleri, yakıt hücreleri gibi yüksek performanslı enerji dönüşüm cihazlarında kullanılmaktadır. Enerji dönüşümü ile birlikte, yüksek performanslı süper kapasitörler ve piller gibi enerji depolama uygulamalarında da grafen büyük önem taşımaktadır (Liu ve ark., 2012).

### **2.6.2.1. Güneş Pili**

Güneş pili veya fotovoltaik piller olarak adlandırılan malzemeler, yüzeye gelen güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Laboratuvarda elde edilen inorganik güneş pillerinde %40'tan daha fazla bir enerji dönüştürme verimi elde edilmesine rağmen, inorganik yarı iletkenlerdeki band boşluğunun modifiye edilmesindeki zorluklar ve yüksek sıcaklık ve yüksek vakum gerektiren üretim işlemleriyle ilgili yüksek maliyetler inorganik güneş pillerinin kullanımını sınırlamaktadır. Organik veya polimer malzemeler kullanılarak yapılan alternatif yaklaşımlar, düşük maliyet, hafiflik, esneklik ve malzeme işlenebilirliği nedeniyle büyük ilgi görmektedir. İki boyutlu iletken grafen, geniş yüzey alanı, şeffaflık (>80%) ve düşük tabaka direnci ile güneş pilleri çalışmalarında kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2012).

Miao ve ark. (2012), grafenin uygun şekilde katkılanmasıyla, grafen-silisyum sisteminin esas alındığı Schottky diyot güneş pillerinin performansının büyük ölçüde artırılacağını bildirmişlerdir. Lin ve ark. (2011), kadmiyum tellür (CdTe) güneş pillerinde saf grafen ve bor katkılı grafeni elektrot olarak kullanmışlardır. Bor ile katkılanmış grafen elektrotların, bor elementinin grafene p-tipi katkısı ile oluşturulan band boşluğu sayesinde daha iletken olduğu gözlenmiştir.

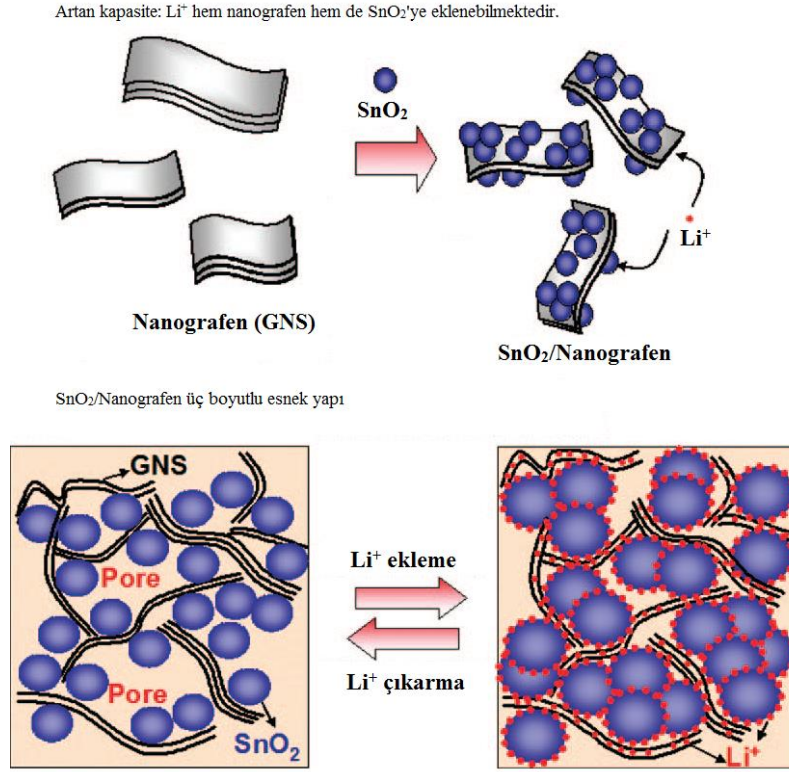
### **2.6.2.2. Yakıt Pili**

Yakıt pilleri, ısı oluşturmak için yakıt yakmak yerine kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Yakıt pilleri, tehlikeli atıklar, gürültü ve hava kirliliğine sebep olmayan doğa dostu malzemelerdir ve en verimli ve çevreye zarar vermeyen enerji teknolojilerinden biri olarak kabul edilmektedir. Platin, yakıt pillerinde kullanılan en iyi katalizör olarak kabul edilmektedir. Ancak platin esaslı elektrotların, zamana bağlı olarak kaymaya ve karbon monoksit deaktivasyonuna karşı duyarlı ve maliyetinin yüksek olması gibi sınırlamaları mevcuttur. Bu sebeplerden dolayı, yakıt hücrelerinde platin kullanımını azaltmak için karbon nanomalzemeler kullanılarak metal içermeyen elektrokatalizörlerin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Geniş yüzey alanı, ultra yüksek elektriksel iletkenliği, mükemmel mekanik özellikleri ve yüksek kimyasal kararlılık gibi özellikleri sayesinde karbon malzemelerin yeni üyesi olan grafen, hem anot hem de katotta ideal bir yakıt hücresi katalizörü olarak kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2012; Liu, Zhang ve Chen, 2014).

Sun ve ark. (2015), borik asit kullanarak grafen oksiti bor atomu ile katkılandırmış ve platin katalizöre destek olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri bor katkılı grafen destekli platin katalizörün, sadece grafen destekli platin katalizöre göre daha küçük parçacık boyutuna sahip, nanopartikül olduğunu gözlemlemişlerdir. Bor katkılı grafen ile desteklenmiş platin katalizörler, mükemmel elektrokimyasal aktivite ve kararlılık sergilemektedir. Wang ve ark. (2012), amonyak ve borik asit varlığında grafen oksite azot ve bor atomları katkılayarak (BCN) grafen numuneleri üretmek için hızlı ve düşük maliyetli bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Mükemmel ısı kararlılık, gözeneklilik ve uzun süre dayanıklı olması gibi özellikleriyle elde edilen metal içermeyen BCN grafen numuneleri, ticari Pt/C elektrokatalizöründen daha iyi elektrokatalitik aktivite göstermiştir.

### **2.6.2.3. Lityum-İyon Pili**

Etkin bir elektrokimyasal enerji depolama cihazı olan lityum iyon piller geleneksel pillerle karşılaştırıldığında, daha yüksek enerji depolama kapasitesi, uzun pil ömrü, hafif ve güvenli olması nedeniyle oldukça ilgi çekici tekrar şarj edilebilir piller olarak kabul edilmektedir. Karbon siyahı ve nanolifler, grafit, silikon, metaller ve metal oksitler dahil olmak üzere mevcut elektrot malzemelerin, şarj ve deşarj sırasında zayıf elektriksel iletkenlik ve/veya büyük hacim değişiklikleri gibi sınırlamaları bulunmaktadır. Yaygın olarak kullanılan grafit ile karşılaştırıldığında grafen, daha geniş yüzey alanı ve iki katı lityum depolama kapasitesine sahiptir. Ayrıca yapılan son çalışmalar, iki boyutlu yapısıyla grafenin lityum-iyon adsorpsiyonu ve difüzyonuna yardımcı olduğu ve bunun da daha düşük şarj süresi ve daha yüksek güç çıkışına olanak sağladığını göstermektedir. Grafen tabakalarındaki nanoboyutlu boşlukların, lityum-iyon pili anotlarına yüksek oranda deşarj kapasitesi sağlaması açısından da uygun olduğu bulunmuştur (Liu ve ark., 2012; Zhu ve ark., 2014).



**Şekil 2.19.**  $\text{SnO}_2/\text{Nanografen}$  elektrot yapısı ve sentezinin şematik gösterimi (Paek, Yoo ve Honma, 2009).

Paek, Yoo ve Honma (2009), tabakalar halinde dizili bir yapıya sahip nanogözenekli elektrot malzemesi elde etmek için,  $\text{SnO}_2$  nanopartikülleri varlığında etilen glikol çözeltisi içerisinde nanografen kullanmıştır (Şekil 2.19). Elde edilen nano yapılı  $\text{SnO}_2/\text{Nanografen}$  elektrotlar, yüksek geri dönüşüm kapasitesi, gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip yapısıyla lityum iyon pillerinde kullanılmaktadır. Wu ve ark. (2011), azot ve bor heteroatomları ile katkılandırılmış grafen ile yüksek yük kapasitesine sahip elektrotu elde etmişlerdir. Azot ve bor katkılı grafen elektrot, hızlı şarj/deşarj yeteneği, yüksek geri dönüşüm kapasitesi ile yüksek performanslı lityum iyon pilleri anot malzemesi olarak büyük potansiyele sahiptir.

#### 2.6.2.4. Süper Kapasitörler

Süper kapasitörler (elektrokimyasal kapasitörler veya ultrakapasitörler), enerjiyi depolayabilen ve yüksek güç yoğunluğunda anlık enerji sağlayabilen, kapasitesi ve yüksek akım yoğunluğu ile depoladığı enerjiyi serbest bırakabilen elektrokimyasal cihazlardır ve sahip oldukları bu özellikleri sayesinde pillerden daha avantajlıdır. Hızlı şarj/deşarj özellikleri ve uzun çevrim ömrüne sahip süper kapasitörler, elektrikli hibrit araçlar, yüksek performanslı taşınabilir elektronik cihazlar, rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir çevre

dostu enerji üretim sistemleriyle kolaylıkla entegre olabilen potansiyel uygulamalara sahiptir. Süper kapasitör elektrot malzemeleri çalışmalarında karbon, metal oksitler ve iletken polimerlerin yanı sıra karbon nanotüpler ve grafen üzerinde odaklanılmıştır. Geniş spesifik yüzey alanı, mükemmel iletkenlik, ısıl ve mekanik kararlılık ve kontrol edilebilir mikro yapısı sayesinde grafenin süper kapasitör elektrotlarında kullanımı umut vericidir (Liu ve ark., 2012; Zhu ve ark., 2014; Balbaşı ve Şahin, 2015).

Thirumal ve ark. (2016), elektrokimyasal özelliklerini anlamak için grafen nanoyapı ve bor ile katkılanmış grafen nanoyapı olmak üzere iki tip grafen üzerine çalışmışlardır. Süper kapasitörler için yüksek enerji depolama elektrot malzemeleri olarak bor katkılı grafen nanomalzemeler üstün elektrokimyasal performans göstermektedir. Wang ve ark. (2009), süper kapasitör elektrot malzemeleri olarak grafen oksitten elde ettikleri grafeni araştırmışlardır. Grafenden üretilmiş süper kapasitörler, uzun çevrim ömrü, maksimum kapasite, güç ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Elde ettikleri sonuçlar, iki boyutlu grafen malzemelerin yüksek performanslı, düşük maliyetli ve çevre dostu elektrik enerjisi depolama cihazları için heyecan verici potansiyele sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

#### **2.6.2.5. Transistörler**

Karbon nanotüp esaslı alan etkili transistörler son on yılda önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Karbon nanotüplerle karşılaştırıldığında, grafen esaslı transistörler pek çok avantaja sahiptir. Grafenin taşıyıcı hareket yeteneği, çok yüksek kritik akım yoğunluğuna sahip karbon nanotüplerden çok daha yüksektir. Ayrıca, yüksek akıma ulaşmak için karbon nanotüplerde olduğu gibi paralel nanotüp dizilişi gerekli değildir (Wang ve ark., 2017). Novoselov ve ark. (2004), elektriksel alan ile devamlı olarak ayarlanabilen elektronlar ve boşluklarıyla ve eşsiz band yapısı sayesinde grafen ile alan etkili transistör cihazı üretmişlerdir. Bu çalışmayla ilk alan etkili transistör cihazı elde edilmiş ve bu sayede grafenin elektriksel özellikleriyle ilgili yapılan çalışmaları hız kazanmıştır (Zhu ve ark., 2010; Bharech ve Kumar, 2015). Lee ve ark. (2012), grafen ile ince film transistörleri hazırlamak için hekzagonal bor nitrür (h-BN) nanolevhaları substrat olarak kullanmışlardır. Substrat kullanmadıkları denemelerine göre, h-BN varlığında, transistörlerin elektron hareketliliğinin üç kat daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca bu çalışma, yüksek performanslı ve geniş yüzey alanına sahip grafenin elektriksel alan çalışmalarına büyük katkı sağlamıştır.

### **2.6.2.6. Dokunmatik Ekranlar**

Dokunmatik ekranlar, ekranda gösterilen ile fiziksel etkileşime izin vererek görüntüleme alanında bir dokunuşun varlığını ve konumunu belirleyebilen görsel çıktılardır ve cep telefonu, dijital kameralar gibi geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır (Bonaccorso ve ark., 2010). Düşük güç tüketimi gerektiren elektronik cihaz ekranlarında organik ışık yayan diyotlar (OLED) kullanılmaktadır. Grafen, bu diyotlardaki indiyum esaslı elektrotların yerini alabilmektedir. Grafen, ucuz, düşük maliyetli, ince, şeffaf ve elektriksel olarak son derece iletken bir malzeme olması sebebiyle, optik elemanları güçlendirmek ve kullanıcı dokunuşuna cevap vermek amacıyla akıllı telefon ekranları için ideal bir malzemedir. Ayrıca grafen kullanımı, OLED'lerde metallerin kullanımını ortadan kaldırarak bu cihazların geri dönüşümünü kolaylaştırmaktadır (Bharech ve Kumar, 2015).

Bae ve ark. (2010), bakır yüzey üzerinde grafen esaslı transparan iletken filmler üretmiş ve dokunmatik ekran olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Bu çalışma, düşük maliyetli bir yöntem ile grafen ve türevleri kullanılarak elde edilen transparan ince filmlerin, optik geçirgenlik, esneklik ve iletkenlik gibi özellikleriyle dokunmatik ekranlarda uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Zhu ve ark. (2011), şeffaf, esnek ve iletken grafen/metal hibrit elektrotu geliştirmişlerdir. Mevcut verilere dayanarak, elde edilen grafen/metal hibrit elektrot, %70-91 aralığında geçirgenlik özelliğiyle ticari olarak ve akademik araştırmalarda kullanılan tüm şeffaf iletken filmlerden daha iyi performans göstermiştir.

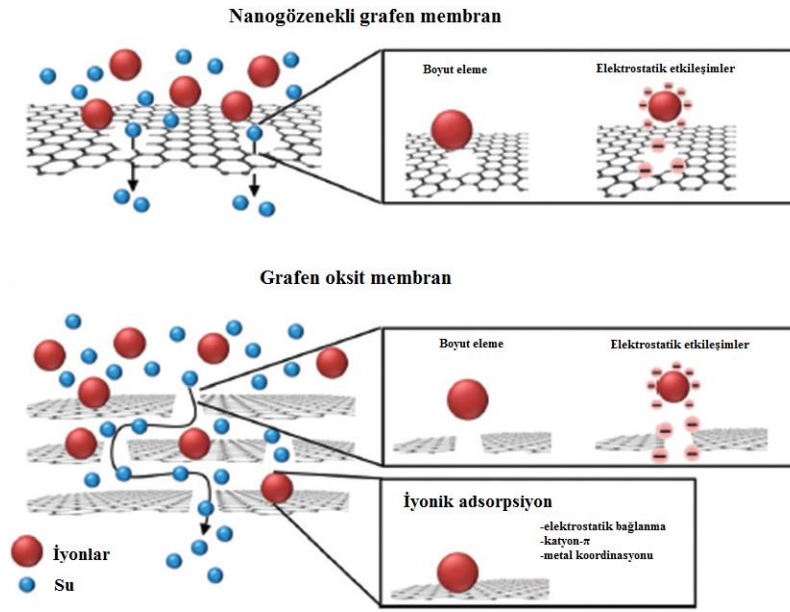
### **2.6.3. Diğer Uygulamalar**

Biyomedikal ve enerji uygulamaları gibi popüler uygulamalarının yanı sıra, içme suyu ve atık suların saflaştırılması, boya uzaklaştırma, gaz adsorpsiyonu gibi uygulama alanlarında çevre dostu bir malzeme olarak grafen ve türevleri kullanılmaktadır.

#### **2.6.3.1. Suların Saflaştırılması**

Su kaynakları krizinin çözümleri arasında ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve osmoz gibi basınçla çalışan membran bazlı su saflaştırma teknolojileri bulunmaktadır. İçme suyu ve atık suların saflaştırılması işlemlerinde kullanılan bu yöntemler basit işlem ve nispeten düşük maliyet gibi özelliklere sahip olsa da zayıf kimyasal direnç, sınırlı ömür ve membranın kirlenmesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Han, Xu ve Gao, 2013). Çok sayıda araştırma, farklı su saflaştırma kullanımları için grafen ve türevleri üzerine odaklanmıştır.

Grafen ve türevleri membran destekli su saflaştırma alanında büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir. Bu son teknoloji ürünü malzemelerin atomik incelik, geniş yüzey alanı, gözeneklilik gibi benzersiz özellikleri sayesinde, geleneksel membran ayırma tekniklerinin kimyasal direnç, kirlenmeye karşı direnç, tuz uzaklaştırılması açısından performansı artırılmaktadır (Şekil 2.20) (Dervin, Dionysiou ve Pillai, 2016). Grafenin dikkat çekici özelliklerinin arasında hidrofobik olması, su saflaştırma ve tuzlu suların tuzdan arındırılması için en önemli özelliklerinden biridir. Grafen, doğal olarak suyu uzaklaştırmaktadır, ancak içerisine dar gözenekler modifiye edildiği zaman hızlı su geçirgenliğine sahip olmaktadır. Su saflaştırmasına bir yöntem olarak modifiye edilmiş grafen, su moleküllerinin geçmesine izin verirken kirlenici maddelerin geçişini engellemektedir. Grafen, enerji tasarrufu sağlayan çevre dostu bir su saflaştırma malzemesidir (www.grapheneinfo.com).



**Şekil 2.20.** Seçici-geçirgen nanogözenekli grafen ve grafen oksit membranlar (Dervin, Dionysiou ve Pillai, 2016).

Suk ve Aluru (2010), tuzlu suların arıtılması için gözenekli bir grafen membran ile karbon nanotüp membranları karşılaştırmışlar ve CNT membranlara kıyasla grafen membranın ultra verimli olduğunu gözlemlemişlerdir. Nair ve ark. (2012), sıvı, buhar ve gazlara karşı dirençli ve tamamen geçirimsiz olan grafen oksit membranların, serbest su geçişini kolaylaştırdığını ortaya çıkarmışlardır. Elde edilen GO membranlar, filtrasyon ve ayırma teknikleri için materyallerin tasarımında ve suların seçimli saflaştırılmasında kullanılabilir.

### 2.6.3.2. Çevre Uygulamaları

Su kirliliğine sebep olan pek çok endüstriyel kirletici bulunmaktadır. Tekstil fabrikalarının sebep olduğu boyalar, petrokimya tesislerinin kimyasal atıkları ve çeşitli yağ sızıntılardan kaynaklı atık yağlar su kirliliğine sebep olan endüstriyel kirleticilerdir. Küresel ısınma ve hava kalitesi sorunlarının hafifletilmesi için fosil yakıt yanmasından kaynaklanan CO<sub>2</sub> emisyonunun ve endüstri ve otomobil egzozlarındaki zehirli uçucu organik bileşenlerin azaltılması da önemlidir. Ayrıca tanklar, gemiler veya petrol sondaj tesislerinden kaynaklanan petrol sızıntısı, okyanus ya da deniz kıyısındaki en ciddi çevresel sorunlardan biridir. Kıyı ekolojisi üzerindeki olumsuz etkiyi azaltmak için kirlenmiş deniz suyundan sızan yağların absorpsiyonu önemli bir çalışma alanı olmuştur. Absorbe edici malzemenin deformasyonu olmaksızın ve absorbe edilen malzemenin (çoğunlukla yağlar) geri dönüşümüne de olanak sağlayarak yağların, metal iyonlarının veya gaz moleküllerinin etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında kullanılan absorbanın iyi mekanik mukavemet, güçlü ıslanabilirlik, yüksek gözeneklilik, esneklik ve geniş yüzey alanı gibi özelliklere sahip olması önemlidir. Sahip oldukları üstün özellikleri sayesinde grafen ve grafen esaslı malzemeler son yıllarda, boya uzaklaştırma, gaz veya sıvı fazda organik dönüşümler, dezenfeksiyon, yağ absorpsiyonu ve kirletici absorpsiyonu gibi çevre uygulamalarında kullanılmaktadır (Tsang ve ark., 2017). Hsu ve ark. (2013), umut verici bir fotokatalizör olarak grafen oksiti kullanarak yüksek fotokatalitik verimle karbondioksitin metanole dönüşümünü elde etmişlerdir. CO<sub>2</sub>'nin metanol gibi hidrokarbonlara fotokatalitik dönüşümü, aynı anda hem güneş enerjisinin depolanmasını hem de CO<sub>2</sub> gazının emisyonunu mümkün kılmaktadır. Wang ve ark. (2016), yüksek oranda geri kazanılabilen bir titanyum dioksit-grafen oksit (TiO<sub>2</sub>/GO) kompoziti yağmur suyu dezenfeksiyonu için uygun bir malzeme olarak tanımlamışlardır. TiO<sub>2</sub>/GO kompozitin yağmur suyu dezenfeksiyonu amacıyla kullanılmasıyla yağmur suyundaki bulanıklık ve E.coli seviyesinin yüksek oranda azaldığı görülmüştür.

### 2.6.3.3. Gaz Adsorpsiyonu

Metan ve karbondioksit, küresel ısınma ve diğer zararlı etkilerden sorumlu iki önemli gazdır. Karbondioksit ve metanı adsorbe edebilen ve depolayabilen karbon malzemeler, kimyasal inertlik, düşük maliyet ve yüksek yüzey alanı sayesinde gaz adsorpsiyonu uygulamalarında kullanılmaktadır. Kullanılan karbon malzemenin yüzey alanının artmasıyla adsorbe edilen CO<sub>2</sub> ve metan gazı miktarının arttığı gözlenmiştir. Yüksek yüzey alanına sahip grafen ve



aktif karbon, yüksek basınç ve oda sıcaklığında CO<sub>2</sub> ve metan gazını adsorbe etmektedir. Ayrıca grafen diğer katı hal gaz adsorbanlarla karşılaştırıldığında, oldukça hafif ve ucuz bir malzemedir. Bu özellikleri sayesinde grafen, sera gazlarının depolanmasında kullanılmaktadır (Kemp ve ark., 2013; Rao, Gopalakrishnan ve Govindaraj, 2014). Shan ve ark. (2012), CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gazlarını ayırmak için fonksiyonel, gözenekli grafen membranlar kullanmıştır. Elde edilen grafen membranlar, bir türe diğeri adsorbe edilerek gaz karışımını seçici olarak ayırmaktadır. Srinivas, Burressa ve Yildirim (2012), karbondioksit ve metan adsorpsiyonu amacıyla yüksek yüzey alanına sahip grafen oksiti sentezlemişlerdir. Çalışmaları sonucunda maksimum CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir.

## **2.7. Grafen ve Grafen Nanokompozitlerin Karakterizasyonunda Yaygın Olarak Kullanılan Enstrümantal Yöntemler**

Grafen ve grafen esaslı nanokompozit malzemelerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonunda başlıca, FT-IR, XRD, SEM-EDX, Raman, TGA, DSC, Mekanik Test ve AFM yöntemleri kullanılmaktadır.

### **2.7.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi-Zayıflatılmış Toplam Yansıma (FT-IR-ATR)**

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi-zayıflatılmış toplam yansıma (FT-IR-ATR), bir katı, sıvı veya gaz numunenin absorpsiyon, emisyon ve foto iletkenliğinin ölçülmesi için kullanılan bir yöntemdir. Moleküllerdeki fonksiyonel gruplar ve çeşitli bağların titreşim frekansları hakkında bilgi vermektedir. Daha çok kalitatif analize uygun olmakla birlikte, bilinmeyen bir karışımın kantitatif analizinde de kullanılmaktadır. FT-IR analizi ile elde edilen piklerin şiddetleri, mevcut numune miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Grafen ve türevlerindeki bağlanma etkileşimlerini incelemek için FT-IR yöntemi kullanılmaktadır (Paulchamy, Arthi ve Lignesh, 2015).

### **2.7.2. X-Işınları Kırınım (XRD) Spektroskopisi**

X-ışınları kırınım (XRD) spektroskopisi, katı veya toz numunelerdeki faz oluşumları, kristal yapısı ve boyutları hakkında bilgi veren ve atomik ve moleküler yapılarını tanımlamak amacıyla yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Krishnamoorthy ve ark., 2013). XRD, atomların dizilişleri veya katmanlar arasındaki boşlukların ortalamasını ölçmek ve tek bir kristalin veya tanenin yönelimini belirlemek için kullanılmaktadır (Paulchamy, Arthi ve

Lignesh, 2015). Numune X-ışınına maruz bırakıldığında, maddenin yapısal ve atomik oluşumu sebebiyle gelen X-ışınlarının çeşitli spesifik yönlerde kırılmasına neden olmaktadır. Kırılan ışının açısı ve şiddeti ölçülmekte ve kristalin malzeme içerisindeki elektronların yoğunluğu ile ilişkilendirilmektedir. Sonuçta, bileşen atom konumlarının yanı sıra aralarındaki kimyasal bağların niteliği de tanımlanmaktadır (Cicarbo, 2013). Literatüre göre grafen ve asit modifiye edilmiş grafene ait XRD spektrumlarında yüksek kristallenme derecesine sahip olduklarını gösteren keskin pikler görülmektedir. Grafene kıyasla, asit modifiye edilmiş grafene ait kırınım (difraksiyon) piklerinin (002) şiddeti ve konumunda önemli bir değişiklik yoktur. Bu durum, asit modifikasyonundan sonra birincil yapının değişmediğini göstermektedir (Bao-Shou ve ark., 2012).

### **2.7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Işık optiğinin temel prensiplerinin esas alındığı bir yöntem olan taramalı elektron mikroskobu (SEM), numunenin parçacık büyüklüğü, kimyasal bileşimi ve yüzey morfolojisinin karakterizasyonu amacıyla kullanılmaktadır. SEM'deki görüntü oluşumu, yüksek enerjili elektronların numune yüzeyi ile etkileşimi sonucunda üretilen sinyallere bağlıdır. SEM'de kullanılan düşük dalga boyuna sahip elektronlar sayesinde, numune yüzeyinden yüksek çözünürlükte görüntü alınabilmektedir. Grafen, türevleri ve nanokompozit filmlerin yüzey morfolojisini tanımlamada SEM yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Cicarbo, 2013; Zhou ve ark., 2007).

### **2.7.4. Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDX) Spektroskopisi ve Elementel Haritalama**

Bir elektronun yaydığı ışının numune ile etkileşimi X-ışınları da dahil olmak üzere çeşitli emisyonlar üretmektedir. Enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) cihazı, farklı elementlerin X-ışınlarını bir enerji spektrumuna ayırmak ve belirli elementlerin bolluğunu belirlemek amacıyla enerji spektrumunu analiz etmek için kullanılmaktadır. Ayrıca EDX, malzemelerin kimyasal kompozisyonunu bulmak ve geniş bir görüntü alanı üzerinde elementel kompozisyon haritaları oluşturmak için kullanılmaktadır. Bu özellikleri sayesinde EDX, grafen ve kompozitleri de dahil olmak üzere çok çeşitli malzemeler için temel bileşimsel bilgileri sağlamaktadır (Goodge, 2011a). Bir element haritası, bir numunedeki elementlerin konumsal dağılımını gösteren bir görüntüdür. Aynı alan üzerindeki farklı elementlerin haritaları, hangi fazların mevcut olduğunu belirlemeye de yardımcı olmaktadır. Element haritaları, özellikle bölgeye göre element bileşimini göstermek için dokusal içerikteki

element dağılımlarını görüntülemeye son derece faydalı bir yöntemdir. Bir element haritası oluşturmak için SEM-EDX sistemi kullanılabilir (Goodge, 2011b).

### **2.7.5. Raman Spektroskopisi**

Raman spektroskopisi, moleküllerdeki bağlar hakkında bilgi vererek, titreşim, dönme ve diğer düşük frekans hareketlerini gözlemlemek için yaygın olarak kullanılan ekonomik, hızlı, tahribatsız, kolay ve güvenilir spektroskopik bir yöntemdir. Raman spektroskopisinde, atomik veya moleküler elementlerin tanımlanabildiği bir dalga boyu spektrumu oluşturulmaktadır (Kuila ve ark., 2012; Soldano, Mahmood ve Dujardin, 2010). Dalga boyundaki kayma, her malzeme için farklıdır ve malzemelerin parmak izi olarak adlandırılmaktadır. Raman etkisi, gelen ışının numune ile etkileşmesi sonucunda oluşmaktadır. Bir lazer ışını numune üzerine düştüğünde veya çarptığında, numune ile absorpsiyon, saçılma veya yansıma gibi farklı etkileşimlere girebilmektedir (Ali, 2015). Raman spektroskopisi, grafen ve polimer modifiye edilmiş grafenin yapısal incelenmesinde kullanılan güçlü bir yöntemdir (Layek ve Nandi, 2013).

### **2.7.6. Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termogravimetre (TGA)**

Termogravimetrik analiz (TGA), sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak bir maddenin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin kalitatif ve kantitatif olarak ölçülebildiği basit bir yöntemdir. Termogravimetrik analizde, zamanla numune kütledeki değişim ölçülmektedir. Analiz sonucunda elde edilen, kütle veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı çizilen grafikleri, termogram veya ısıl bozunma eğrisi olarak adlandırılmaktadır. Grafen ve türevlerinin TGA ile analizi sayesinde malzeme içerisindeki karbon ve inorganik bileşenlerin bağıl oranları belirlenmektedir. Kütle kayıplarının daha açık bir şekilde gözlemlenebildiği Diferansiyel Termogravimetre (DTG), TGA'nın türevidir (Cicarbo, 2013; El-Sayed ve ark., 2011).

### **2.7.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), ısıl analiz için temel bir yöntemdir. DSC, bir numunenin fiziksel özelliklerinin zamana karşı sıcaklık ile birlikte nasıl değiştiğini ölçen bir ısıl analiz yöntemidir. DSC, sıcaklıktaki bir değişiklik sırasında numune ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkına dayanarak numune tarafından yayılan veya emilen ısı

miktarını ölçmektedir (Gill, Moghadam ve Ranjbar, 2010). Gıda, ilaç, polimer ve nanomalzemeler gibi pek çok endüstri alanında kullanılmaktadır. DSC analizi sonucunda, amorf ve kristalin davranışlar, camsı geçiş sıcaklığı, erime, süblimleşme, faz değişimi, ısı kapasitesi, korozyon, oksitlenme/indirgenme, ısı kararlılık gibi numuneye ait birçok kimyasal veya fiziksel bilgi elde edilmektedir (Lin ve ark., 2013).

### **2.7.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)**

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), polimerlerin yüzey karakterizasyonu için kullanılan nispeten yeni bir tekniktir. Yüzeyin üç boyutlu haritalaması, yüzey pürüzlülüğü, Z-yüksekliği (tek katmanın kalınlığı) ve numunenin katman sayısını belirlemek amacıyla kullanılan bir tekniktir. Bu görüntüleme tekniği kullanılarak, malzemelerin nano ölçekte katman kalınlığı ve sayısı başarılı bir şekilde belirlenebilmektedir (Silva ve ark., 2017). AFM’de faz görüntüleme, grafen ile fonksiyonel grafenin birbirinden ayırt edilmesine olanak sağlamaktadır. Yüzey görüntüleme ve kalınlık ölçümlerinin yanı sıra, grafen ve türevlerinin mekanik, manyetik ve elastik özellikleri de AFM ile incelenebilmektedir (Singh ve ark., 2011).

### **2.7.9. Mekanik Test**

Başta mühendislik tasarımı olmak üzere belirli bir uygulama alanı için malzeme seçimi, o malzemenin mekanik özelliklerine bağlı olduğundan malzemelerin mekanik dayanımlarının belirlenmesi çok önemlidir. Malzemelerin mekanik ağırlıklar altındaki davranışları olan mekanik özelliklerinin belirlenmesi mekanik test cihazı ile yapılmaktadır. Kristalin bir katı maddenin mekanik özellikleri, karakteristik kristal örgüsü ve yapısal kusurları ile kontrol edilmektedir. Örneğin, kusursuz kristal örgü içerisindeki atom-atom etkileşimleri bir katı maddenin elastik özelliklerinin oluşmasına neden olurken, yapısal kusurları ise mukavemet özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Yapısal kusurlar, katı maddelerin mukavemetini önemli ölçüde azaltmaktadır. Bununla birlikte nano ölçekli katılarda, nano ölçek ve serbest yüzey etkileri sayesinde yapısal kusurlar mevcut olmayabilir. Bu nedenle, özellikle grafen ve grafen nanokompozit malzemeler gibi nanomalzemeler, üstün mukavemet özellikleri sergileyebilmektedir (Ovid’ko, 2013). Grafen ve grafen nanokompozitlerin, sertlik, mukavemet, gerilme, uzama gibi özellikleri mekanik test sonuçları ile yorumlanabilmektedir (Papageorgiou, Kinloch ve Young, 2017).

### 2.7.10. Ultraviyole–Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-Vis)

Moleküllerde elektronik geçişlerin verdiği spektrumlarla ilgilenen ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektrofotometresi, bir ışın demetinin numuneden geçtikten veya numune yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Numunenin derişimi belirli bir dalga boyundaki absorpsiyonunu ölçerek bulunmaktadır. Başta ilaç salım testlerinde olmak üzere, grafen ve türevlerinin kullanıldığı polimer/grafen kompozitlerinin karakterizasyon çalışmalarında UV-Vis spektrofotometresi kullanılmaktadır (Yang ve ark., 2008; Zhou, Zhou ve Xing, 2014).

### 2.7.11. Elektriksel İletkenlik Testleri

Elektriksel iletkenlik, bir malzemenin taşıyabileceği elektrik akımı miktarının veya bir akımı taşıyabilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Elektriksel iletkenlik,  $\sigma$  sembolü ile gösterilmektedir ve metre başına Siemens SI birimine (S/m) sahiptir. Elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ), elektriksel direncin ( $\rho$ ) tersidir (Helmenstine, 2018):

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

İki metal iletken kontak çubuk ile ölçüm yapılan iki-nokta prop yöntemi, yarı iletken numunelerinin öz direnç ölçümlerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, malzeme yüzeyine temas ederek ölçüm yapılması esasına dayanmaktadır. Bir voltaj kaynağı iletken çubuğa uçlardan bağlanarak gerilim uygulanmaktadır. Bu gerilim çubuğun uçları arasında potansiyel fark oluşturduğu için çubuk boyunca bir elektrik akımı oluşmaktadır (Şat, 2010). Grafit ve grafen gibi karbon malzemeler yüksek elektrik iletkenliği sergilemektedir. Her bir grafen kafesinde üç tane  $\sigma$  bağı vardır. Tüm karbon atomlarının  $\pi$  orbitali  $sp^2$  hibritleşme düzlemine diktir, bu durum delokalize  $\pi$  bağlarının oluşmasına neden olmaktadır.  $\pi$  elektronları grafen düzleminde serbest olarak hareket etmektedir. Bu nedenle grafenin elektriksel iletkenliği oldukça iyidir. Aynı zamanda grafenin elektriksel iletkenliği kimyasal katkılama ile daha da artırılabilir (Wang ve ark., 2017).

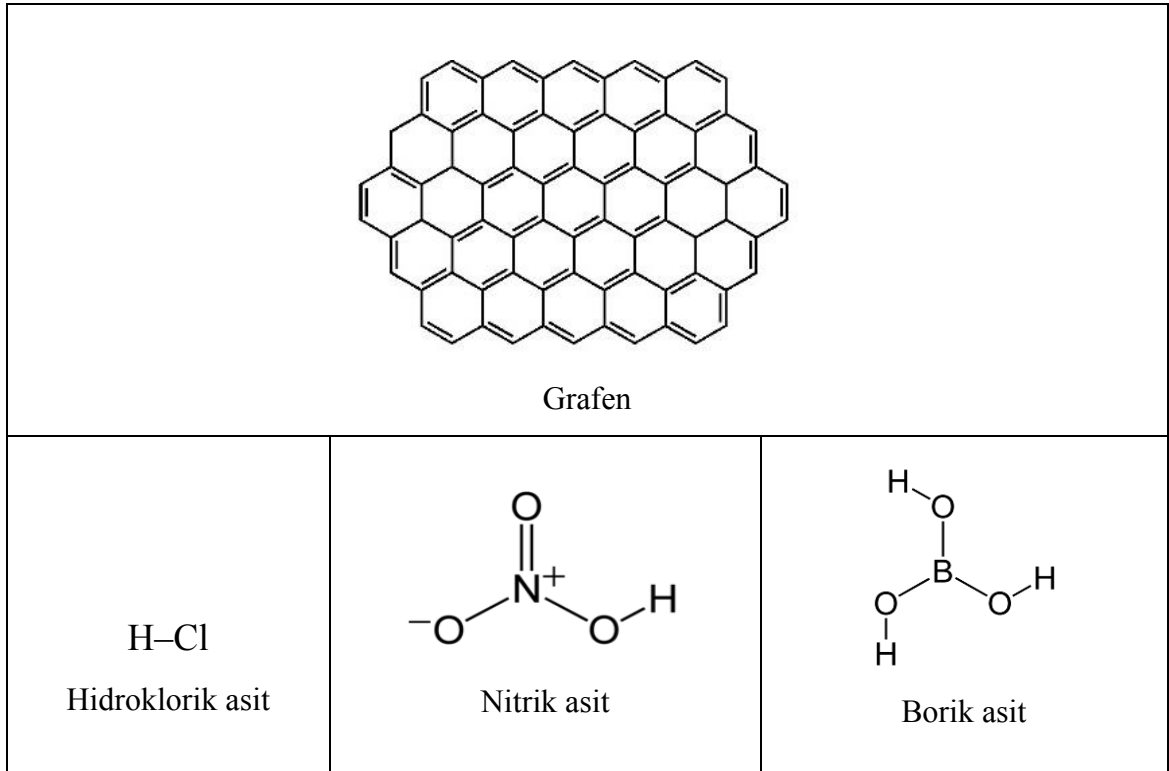
### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

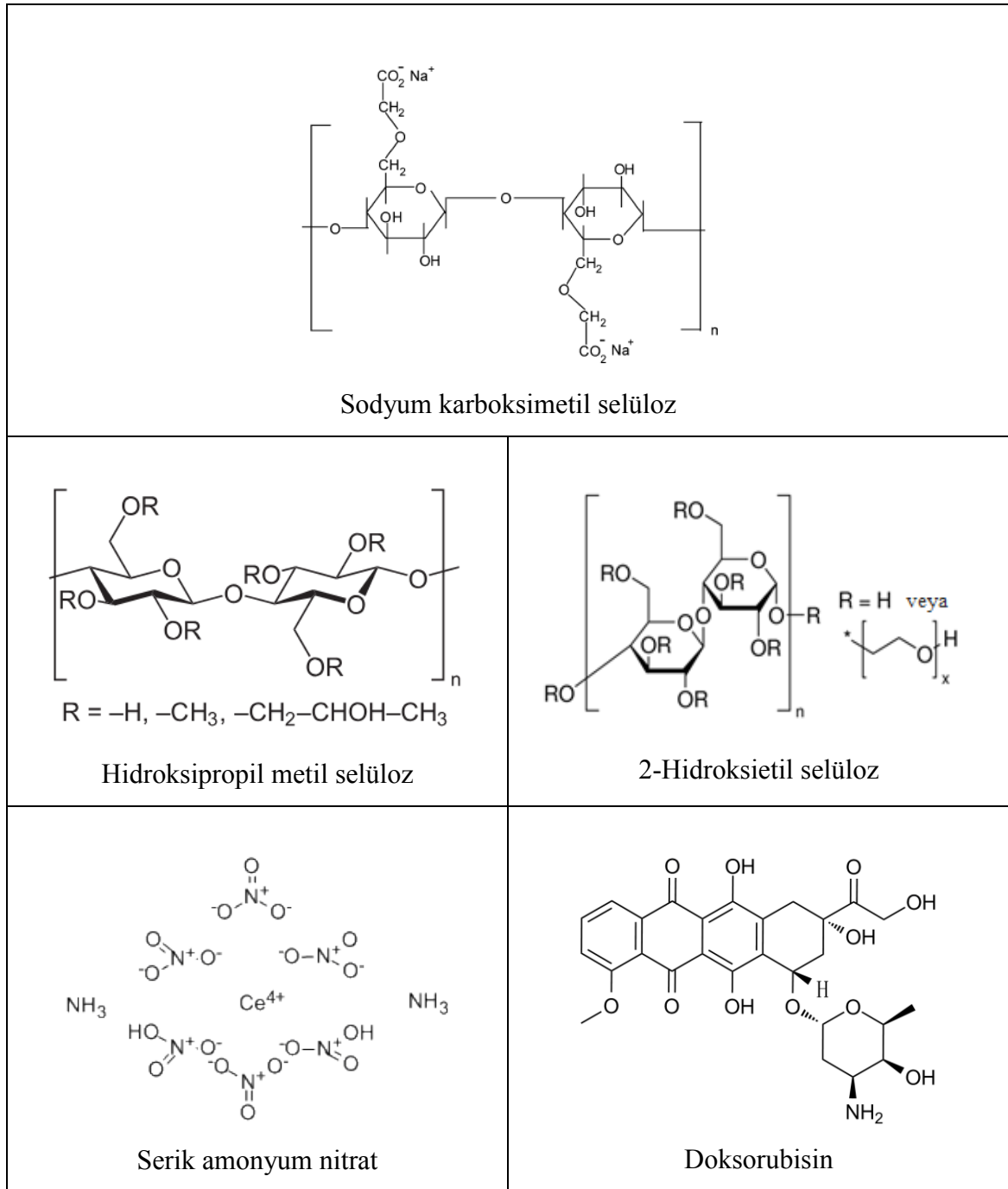
#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan malzemeler; nano grafen (6-8 nm, Skys nanomaterials), hidroklorik asit (HCl, %37) (Merck, Darmstadt, Almanya), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>, %65) (Merck, Darmstadt, Almanya), borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) (Eti Maden İşletmeciliği), 2-hidroksietil selüloz (2-HEC), sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC) ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) (Sigma-Aldrich), serik amonyum nitrat (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, CAN), ultra saf su ve *doksorubisin* (DOXO) (Onkoloji Hastanesi) (Şekil 3.1).

Ticari olarak temin edilen bütün kimyasallar ilave saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanılmıştır. Laboratuvarda kullanılan cam ve plastik malzemeler kullanılmadan önce ultra saf su ile yıkanmış ve kontaminasyona izin vermeden kurutulmuştur.

Yapılan tüm deneylerde, Thermo Scientific Barnstead Smart2Pure su saflaştırma sistemi ile elde edilen ultra saf su kullanılmıştır.





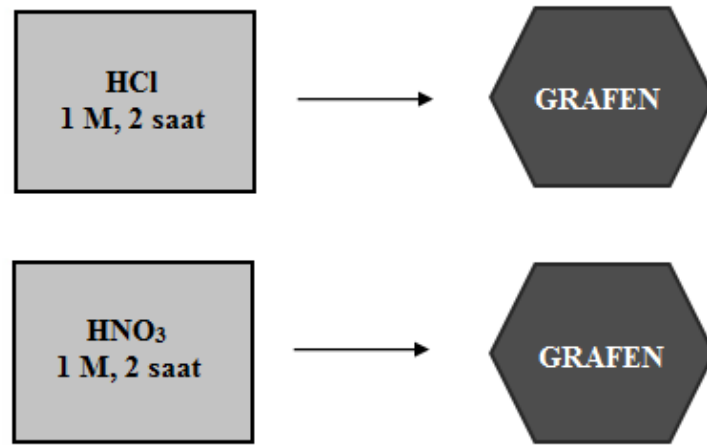
**Şekil 3.1.** Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin kimyasal yapıları.

### 3.2. Yöntem

HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen numuneler kullanılarak selüloz matrislerinde nanokompozit filmlerin eldesi için takip edilen yöntemler aşağıda verilmiştir.

### 3.2.1. Grafenin Asit Modifikasyonu

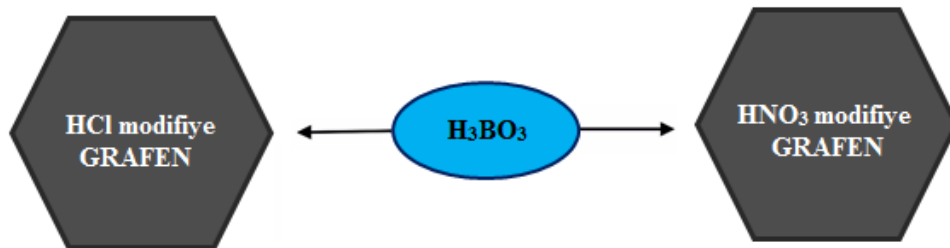
Grafen, HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri ile modifiye edilmiştir (Şekil 3.2). Kısaca, %(m/m) 1,0 grafen 160 mL, 1,0 M HCl çözeltilerinde, 60°C sıcaklıkta, 2 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım, reaksiyonun tamamlanması için 24 saat süreyle 45°C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve ultra saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Elde edilen numune, kuruması için 24 saat, 45°C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Kuruyan numune yine 24 saat süreyle vakum etüvünde bekletilmiştir. Aynı işlemler, asit çözeltileri olarak 1,0 M HNO<sub>3</sub> kullanılarak tekrar edilmiştir.



Şekil 3.2. Grafenin asit modifikasyonu.

### 3.2.2. Grafene Bor Katkılanması (Doping)

Asit modifiye edilmiş %(m/m) 1,0 grafene bor katkılanması üzere, 0,10, 0,25 ve 0,50 M, 5,0 mL borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) çözeltileri ilave edilmiş ve karışımlar öncelikle 2 saat, 45°C sıcaklıkta ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra 48 saat, 45°C sıcaklıkta etüvde bekletilerek kurutulmuştur (Şekil 3.3).



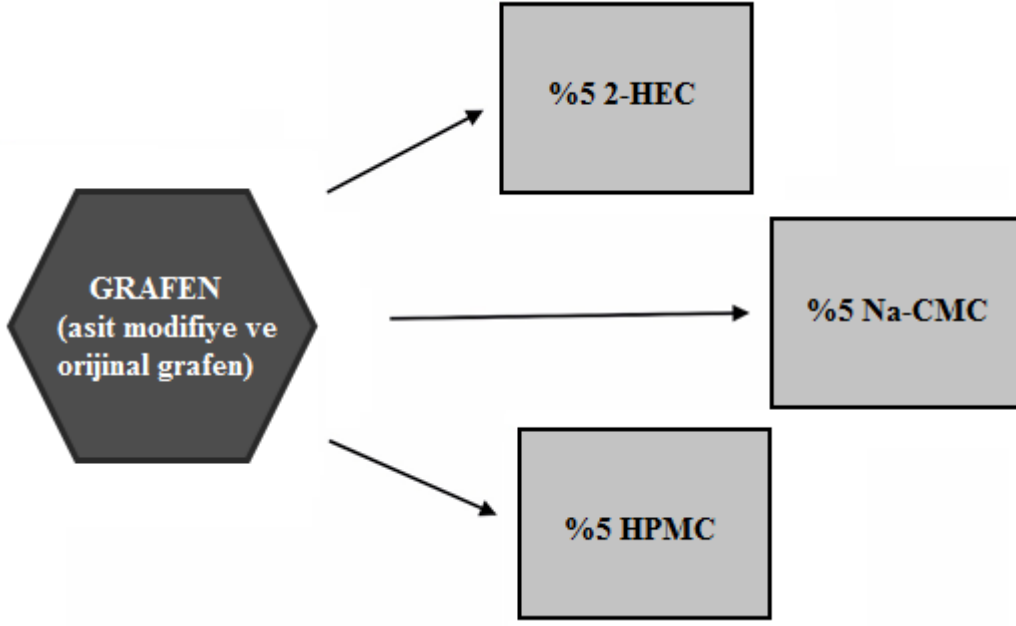
Şekil 3.3. Asit modifiye grafene bor katkılanması.



Çalışmanın başlangıcında %(m/m) 2,5, 5,0 ve 7,5 olmak üzere üç farklı derişimde hidroksipropil metil selüloz (HPMC) ve %(m/m) 5,0, 7,5 ve 10,0 olmak üzere üç farklı derişimde 2-hidroksietil selüloz (2-HEC) ve sodyum karboksimetil selülozun (Na-CMC) sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözeltiliye HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye edilmiş %(m/m) 0,1, 0,2, 0,5 ve 1,0 grafen numunesinden ilave edilmiş ve selüloz/grafen nanokompozit filmler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak, %5,0 derişimde selüloz çözeltisi ile HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye edilmiş %(m/m) 1,0 grafen bileşimi, optimum sistem olarak belirlenmiştir.

Nanokompozit filmler hazırlanırken ilk önce, 2-HEC, Na-CMC ve HPMC'nin %5,0'lik sulu çözeltileri hazırlanmış ve tam çözünme için 48 saat süreyle beklenmiştir. Bu çözeltilerin 10,0'ar mL'sine asit modifiye %(m/m) 1,0 grafen ve çapraz bağlayıcı olarak 0,1334 g serik amonyum nitrat (CAN) eklenmiştir. Film çözeltileri öncelikle, 15 dakika, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra yine 15 dakika süreyle 45°C sıcaklıkta ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Film çözeltileri, petri kabında, oda sıcaklığında, çözücü buharlaştırma yöntemi ile kurutularak selüloz/grafen nanokompozit filmler elde edilmiştir. Şekil 3.4'te selüloz/grafen nanokompozit filmlerin hazırlanışı şematik olarak gösterilmiştir.

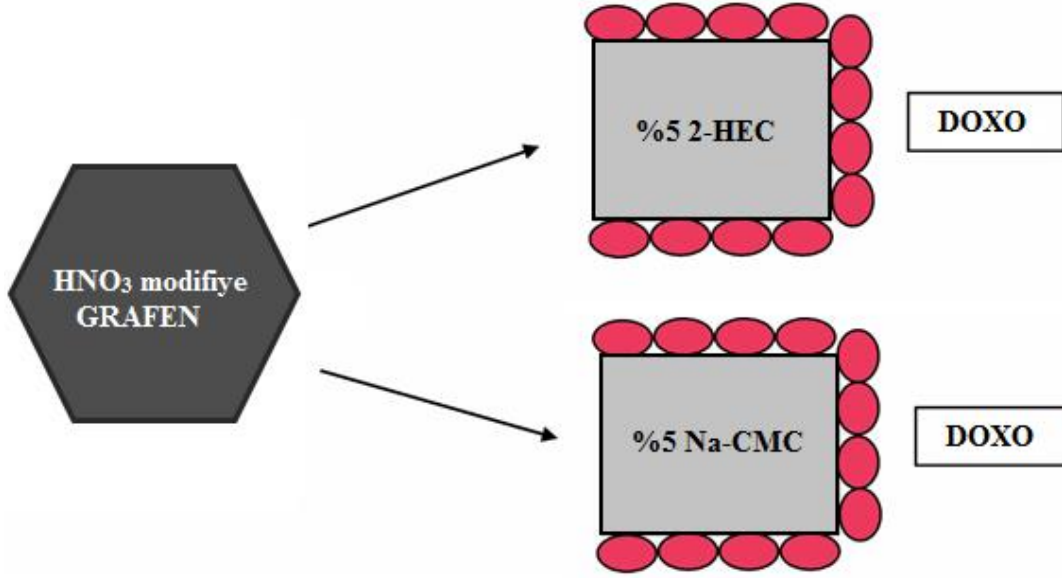
Asit modifiye grafen içeren nanokompozit filmler ile karşılaştırmak amacıyla orijinal grafen içeren nanokompozit filmler elde edilmiştir (Şekil 3.4). Bunun için, asit modifiye grafen içeren nanokompozit filmlerin hazırlanması ile aynı deney yöntemi izlenmiştir. Ancak, orijinal grafenin son derece hidrofobik yapıda olması sebebiyle, grafen pulcukları yüksek düzeyde aglomera olmuş ve homojen selüloz/grafen karışımları elde edilememiştir. Bu nedenle, orijinal grafen ile hazırlanan nanokompozit filmlere ait sonuçlar burada sunulmamıştır.



**Şekil 3.4.** Selüloz/grafen nanokompozit filmlerin hazırlanması.

Deneyleerin ikinci aşamasında, 2-HEC, Na-CMC ve HPMC'nin %5,0'lik sulu çözeltileri hazırlanmış ve tam çözünme için 48 saat süreyle beklenmiştir. Bu çözeltilerin 10,0'ar mL'sine bor katkılı asit (HCl ve HNO<sub>3</sub>) modifiye %(m/m) 1,0 grafen ve çapraz bağlayıcı ajan olarak 0,1334 g CAN eklenmiştir. Film çözeltileri öncelikle, 15 dakika, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra yine 15 dakika süreyle 45°C sıcaklıkta ultrasonik banyoda bekletilmiş ve petri kabında, oda sıcaklığında, çözücü buharlaştırma yöntemi ile kurutulmuştur.

Uygulama amaçlı, nanokompozit filmlerin ilaç salım davranışlarını incelemek için adsorpsiyon yöntemi kullanılarak numunelere DOXO yüklenmiştir. İlaç salım deneylerinde kullanılacak selüloz/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin hazırlanışında aynı deney yöntemi takip edilmiştir (Şekil 3.5).



**Şekil 3.5.** Selüloz/grafen nanokompozit filmlere *doksorubisin* adsorpsiyonu.

### 3.2.3. Selüloz/Grafen Nanokompozit Filmlerden *Doksorubisin* Salımı

Uygulama alanı deneyleri kapsamında nanokompozit filmlerin ilaç salım testleri, UV-Vis spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla, kanser tedavilerinde yaygın olarak kullanılan bir kemoterapi ajanı olan *doksorubisin* ilacı kullanılarak, selüloz/grafen nanokompozit filmlerin ilaç adsorpsiyonu ve sonrasında ilaç salım özellikleri incelenmiştir. Selüloz/grafen nanokompozit filmlere ilaç yüklemek için, pH 7,40 tamponunda hazırlanan 120 ppm *doksorubisin* çözeltisine eklenen nanokompozit filmler 2 gün süreyle bekletilmiştir.

Selüloz/grafen nanokompozit filmlerden ilaç salımı, pH 4,50 ve 7,40 tampon çözeltilerinde, oda sıcaklığında, 4 gün süreyle bekletilerek çalışılmıştır. *Doksorubisin* için maksimum dalga boyu 484 nm olarak ölçülmüştür. Salınan *doksorubisin* miktarı (%),  $t$  sürede salınan miktarın, başlangıçta yüklenen miktara oranlanıp 100 ile çarpılmasıyla hesaplanmış ve % salınan ilaç miktarı-zaman grafikleri çizilmiştir.

### 3.2.4. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Uygulama alanı deneyleri kapsamında nanokompozit filmlerin elektriksel iletkenlik testleri iki-nokta prop yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler ilk olarak, 1×1 cm boyutunda, kare şerit şeklinde kesilmiş ve Evaporasyon Sistemi'nde bir alüminyum

tabakasının ısı olarak buharlaştırılmasıyla alüminyum ile kaplanmıştır. Alüminyum kaplanan numunelerin, elektrometre ile proplardan akım geçirilerek, iki-nokta prop sisteminde elektriksel direnç ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen nümerik sonuçlar kullanılarak numunelerin elektriksel iletkenlikleri hesaplanmıştır.

### **3.3. Karakterizasyon**

Asit modifiye, bor katkılı ve asit modifiye grafen numuneler ve selüloz/grafen nanokompozit filmlerin yapıları, çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

#### **3.3.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi-Zayıflatılmış Toplam Yansıma (FT-IR-ATR)**

FT-IR analizleri, Perkin Elmer marka, Spectrum 100 model FT-IR cihazı ile yapılmıştır. Dalga sayısı aralığı  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ 'dir. ATR modu kullanılmış ve 4 kez taramalı ve  $4\text{ cm}^{-1}$  ayırma gücünde çalışılmıştır.

#### **3.3.2. X-Işınları Kırınım (XRD) Spektroskopisi**

XRD analizleri, Panalatik marka, Empyrean model XRD cihazı ile tüm numunelerde  $2\theta$  açısı  $10-90^\circ$  aralığında yapılmıştır.

#### **3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

SEM analizleri, Carl Zeiss marka, Supra 40VP model SEM cihazı ile yapılmıştır. Nanokompozit filmlerde iletkenliğin sağlanması amacıyla Qourum marka kaplama cihazı ile yüzeyler altın-palladyum ile kaplanmıştır. Yüzeyler fotoğraflanırken, SE (ikincil dedektör) ve AsB (geri yansımali) dedektörler kullanılmıştır.

#### **3.3.4. Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDX) Spektroskopisi**

Nanokompozit filmlerdeki inorganik madde dağılımları, Bruer marka EDX dedektörü ile belirlenmiştir.

#### **3.3.5. Raman Spektroskopisi**

Raman analizleri, Renishaw inVia marka Raman Spektroskopi cihazı ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Işın kaynağı olarak  $532\text{ nm}$  dalga boyunda lazer kullanılmıştır.

### **3.3.6. Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termogravimetre (TGA/DTG)**

TGA analizleri, Rigaku marka, eş zamanlı TGA/DTG cihazı ile yapılmıştır. Analizlerde yaklaşık 5 mg numune kullanılmıştır. Analizler, 25-450°C sıcaklık aralığı, 10°C/dk ısıtma hızı ve N<sub>2</sub> atmosferinde yapılmıştır.

### **3.3.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

DSC analizleri Rigaku marka, Thermoplus Evo DSC 8230 (Japonya) model DSC cihazı ile yapılmıştır. Analizlerde yaklaşık 5 mg numune kullanılmıştır. Analizler, 25-450°C sıcaklık aralığı, 10°C/dk ısıtma hızı ve N<sub>2</sub> atmosferinde yapılmıştır.

### **3.3.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)**

Atomik Kuvvet Mikroskobu çalışmaları XE-7 model (Park Systems, ABD) AFM cihazı ile SmartScan™ programı kullanılarak yapılmıştır. Nanokompozit numunelerin yüzey topografya görüntüleri, oda koşullarında, 0,5 Hz tarama hızı ve tapping mod kullanılarak elde edilmiştir. Analizde ‘contact’ modun film yüzeylerini çizme ihtimali olduğu için NCM15 ‘non-contact ve tapping’ özellikli uç (tip) ile çalışılmıştır. 3D Topografya görüntüleri ve yüzey pürüzlülüğü değerleri XE7-7 programı kullanılarak elde edilmiştir.

### **3.3.9. Mekanik Test Cihazı**

Çekme-uzama deneyleri, maksimum 10 kN yük uygulamalı Baehr Universal Test cihazı (Almanya) ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Çeneler arası başlangıç mesafesi 40 mm tutulmuştur. Her selüloz/grafen nanokompozit filminden üç ayrı numune kesilmiş ve her bir numunenin üç ayrı yerinden dijital mikrometre ile kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Çekme ve uzama hesaplaması için deneye tabi tutulan numunelerden elde edilen ortalama değerler dikkate alınmıştır. Numuneler, ASTM 638 standardı Tip V’ye uygun kesme aparatı ile kesilmiştir. Çekme ve uzama sonuçları EN ISO 527-1 standardına uygun hesaplama yöntemi ile elde edilmiştir.

Çekme değerleri ( $\sigma$ ), deney numunelerinin başlangıç kesit alanı esas alınarak MPa cinsinden, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Burada,  $F$ , Newton cinsinden kuvvet veya yük ve  $A$ ,  $\text{mm}^2$  cinsinden alanı göstermektedir. Uzama değerleri ( $\varepsilon$ ) ise çene ayrılma mesafesi esas alınarak % cinsinden, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\varepsilon (\%) = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100$$

Burada  $L_0$ , deney numunesinin başlangıçta çeneler arası milimetre (mm) cinsinden ölçüm mesafesi ve  $\Delta L$  ise çeneler arasındaki deney numunesinin başlangıca göre olan uzama mesafesidir.

### **3.3.10. Ultraviyole–Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-Vis)**

Uygulama alan deneyleri kapsamında, kanser tedavilerinde sıklıkla kullanılan *doksorubisin* ilacı kullanılarak, seçilen selüloz/grafen nanokompozit filmlerin ilaç tutma ve salma özellikleri incelenmiştir. İlaç salım testleri, Perkin Elmer marka, Lamda 25 model UV-Vis spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometre cihazı ile yapılan deneylerde, *Doksorubisin* için maksimum dalga boyu 484 nm olarak ölçülmüştür.

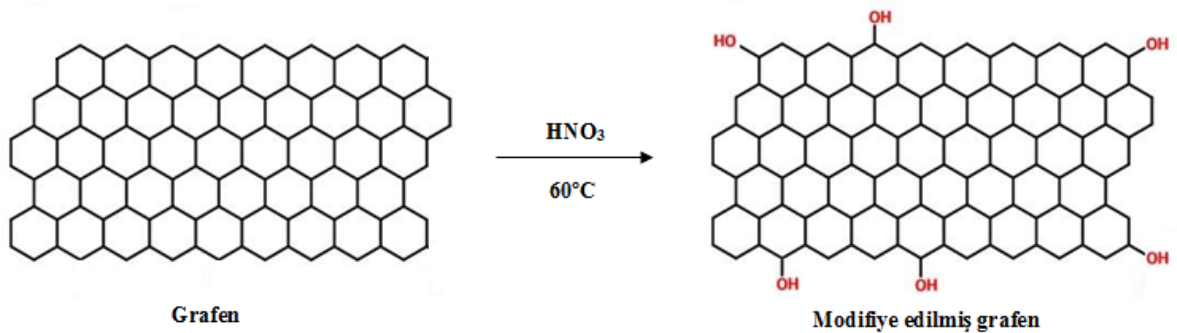
### **3.3.11. Elektriksel İletkenlik Testleri**

Bir diğer uygulama alan deneyi olarak, selüloz/grafen nanokompozit filmlerin doğru akım iletkenliği, standart iki-nokta prop yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında ve vakum ortamında elektrik direncinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Akım ölçümleri, Hewlett-Packard 740B DC Standard güç kaynağı ve Keithley 6512 elektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune kalınlıkları, dijital kumpas ile ölçülmüştür.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

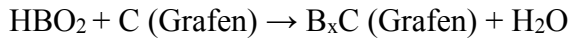
Bu tez çalışmasında, su çözücü olarak seçilmiş, böylece nispeten düşük maliyetli ve basit bir yöntem olan çözücü buharlaştırma yöntemiyle çevre dostu “yeşil” nanokompozit filmler elde edilmiştir. Çalışmanın birinci kısmında, HCl ve HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş grafen kullanılarak, üç ayrı selüloz matrisinde nanokompozit filmler hazırlanmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında, grafenin düzgün altıgen yapısında bor (B) heteroatomunun etkisini araştırmak üzere H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kullanılarak katkılandırılmış modifiye grafen içeren nanokompozit filmler elde edilmiştir. Çalışmanın son kısmında ise nanokompozit filmler, ilaç salım kabiliyetleri ve elektriksel iletkenlikleri bakımından değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan enstrümantal analiz yöntemleri; FT-IR, Raman, XRD, SEM-EDX, TGA/DTG, DSC, Mekanik Test ve AFM. Elde edilen nanokompozit film sayısı ve analiz yöntemlerinin fazla olmasından dolayı, nanokompozit filmlere ait karakterizasyonlar üç temel başlık altında verilerek yapılmıştır. Bu üç temel başlık; grafen, selüloz/asit modifiye grafen nanokompozit filmler ve selüloz/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmler için elde edilen sonuçlardır.

Orijinal grafenin, asitler ile modifiye edilmesi sonucunda karbon yapısı kısmen bozularak yüzey üzerinde ve/veya kenarlarında (yan duvarlarda) –OH, –COOH vb. fonksiyonel gruplar oluşturulmaktadır. Bu sayede polimer ve grafen arasında ara yüzey etkileşimleri geliştirilerek grafenin polimer matrisinde daha iyi dağılması sağlanmaktadır (Zubair ve ark., 2014). Tez çalışmasında, kristal örgü içerisinde yoğun olarak istiflenmiş sp<sup>2</sup>-hibridize karbon atomlarından oluşan grafen, 60°C sıcaklıkta HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilerek yükseltgenmiş ve grafen örgü kenarlarında O–H (hidroksil) gruplarının oluşması öngörülmüştür. Şekil 4.1’de grafenin HNO<sub>3</sub> kullanılarak kimyasal modifikasyonu şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 4.1.** Grafenin HNO<sub>3</sub> ile modifikasyonu.

Periyodik çizelgede karbon atomu, bor atomuna göre daha elektronegatif olduğundan, B–C bağı, C–C bağına nazaran daha düşük bağlanma enerjisi gerektirmektedir. Bu durum, grafene bor atomu katkılanmasını nispeten kolay hale getirmektedir. Bor atomları, grafen tabakası içerisinde karbon atomlarının yerini almakta ve grafen örgü içine yerleşmektedir (Niu ve ark., 2013). Elektronegatifliğinin karbondan daha düşük olması ve karbon ile benzer atomik çapa sahip olması sebebiyle bor, grafenin işlevselliğini arttırmak için oldukça ideal bir heteroatomdur (Wang ve ark., 2016). İşlem sırasındaki muhtemel kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibi ifade edilebilir:



Hidrofobik özelliğe sahip grafen tabakaları, yükseltgeyici ajanlara karşı hassastır. Asidik yükseltgeyici ajanlarla grafen başarılı bir şekilde modifiye edilmektedir. Grafenin HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile örgü kenarlarında oluşturulan fonksiyonel gruplar sayesinde heteroatomun bağlanabileceği fonksiyonel uçlar oluşturulduğu ve HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile grafenin katkılanmasının nispeten kolay olduğu düşünülmektedir. HCl ile modifiye edilmiş grafende, herhangi bir fonksiyonel grup oluşumu sağlanması beklenmemektedir. Bu çalışmada, bor kaynağı olarak H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kullanmak suretiyle, HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye edilmiş grafene bor katkısı sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Bu tez çalışmasının başlangıcında %2,5, 5,0 ve 7,5 olmak üzere üç farklı derişimde HPMC ve %5,0, 7,5 ve 10,0 olmak üzere üç farklı derişimde 2-HEC ve Na-CMC'nin sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözeltiliye HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye edilmiş %(m/m) 0,1, 0,2, 0,5 ve 1,0 grafen ilave edilmiş ve selüloz/grafen nanokompozit filmler hazırlanmıştır. Asit modifiye grafen numunelere bor atomu katkılanması amacıyla 0,10, 0,25 ve 0,50 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak, %5,0 derişimde selüloz çözeltisi ile HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye edilmiş %(m/m) 1,0 grafen bileşimi, optimum sistem olarak belirlenmiştir. Ayrıca asit modifiye grafenin 0,10 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılama sonuçları ile hemen hemen benzer sonuçlar elde edilmesi sebebiyle 0,25 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılama sonuçları burada sunulmamıştır. Orijinal grafene kıyasla, HCl modifikasyonu sonucunda çok büyük değişiklikler gözlemediğimiz için sonuçlar, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen numuneler esas alınarak değerlendirilmiştir.



#### 4.1. Grafene ait Sonuçlar

Bu b3l3mde orijinal grafen, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafen, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen numuneleri için FT-IR, XRD, SEM ve Raman karakterizasyon sonuçları değerlendirilmiştir.

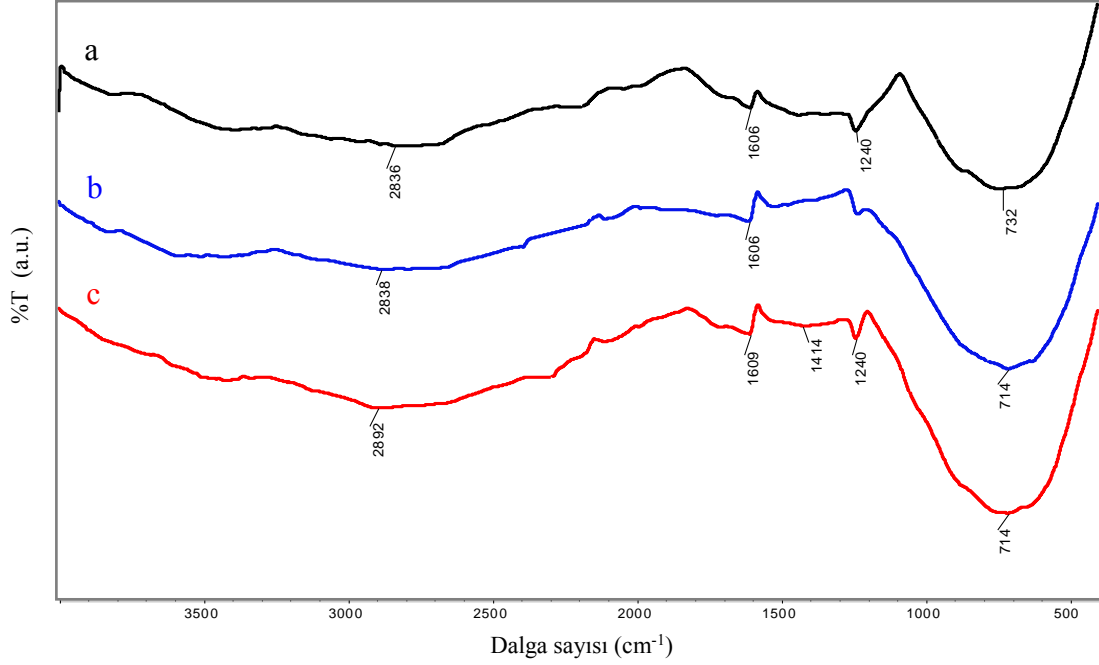
##### 4.1.1. Grafene ait FT-IR Sonuçları

FT-IR spektroskopisi, belirli bir numunede bulunan molek3ler t3rlerinin, gerilme ve eğilme titreşim hareketleriyle ilgilenen bir y3ntemdir (Ghosh ve ark., 2014; Balaiah, Gopal ve Durai, 2015). Modifikasyon ve kimyasal katkılama sonrasında bağlanma etkileşimlerini incelemek amacıyla, grafen ve elde edilen nanokompozit filmlerin karakterizasyonu FT-IR ile yapılmıştır.

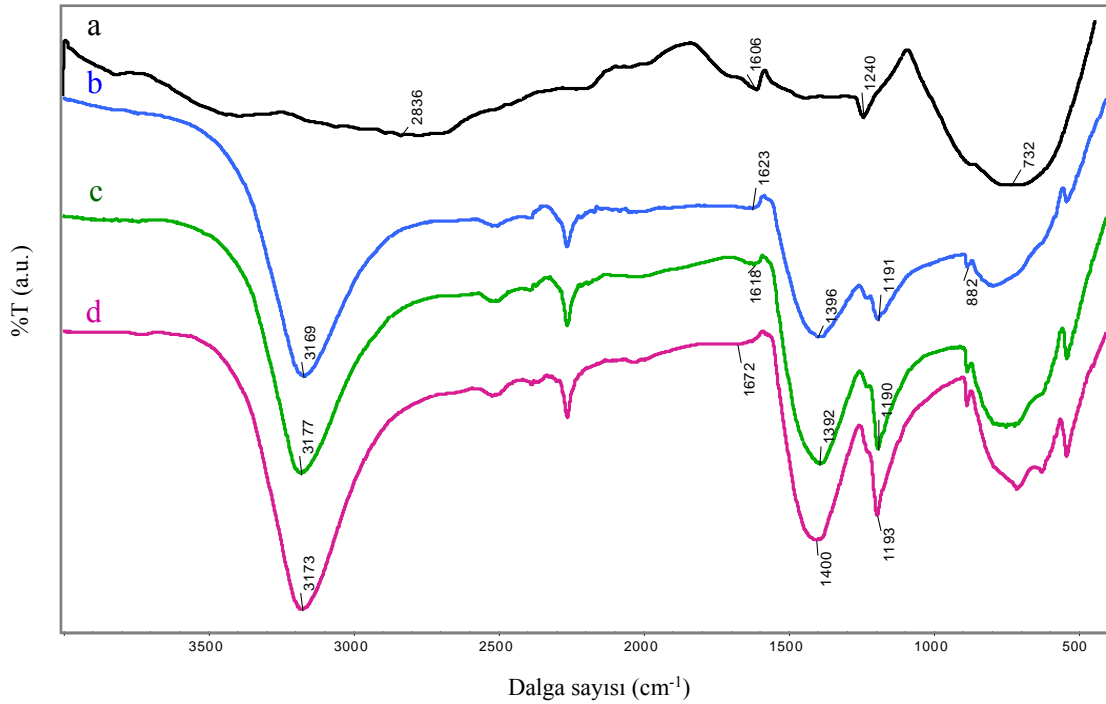
İletken malzemelerin FT-IR spektrumlarının taban çizgileri (baseline) eğilme eğilimindedir. Grafen, iletken bir malzeme olduğu için taban çizgisi eğimlidir. şekil 4.2a'daki orijinal grafene ait FT-IR spektrumunda, oksijen atomu bulunan fonksiyonel gruplar g3zlenmemiştir (Abdulkhani ve ark., 2016). Grafenin FT-IR spektrumunda (şekil 4.2a), 1240 cm<sup>-1</sup>'deki band aromatik halkaya ait d3zlem içi C–H eğilme ve 732 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon bandı ise aromatik halkaya ait d3zlem dışı C–H eğilme titreşim hareketlerini g3stermektedir. 1606 cm<sup>-1</sup>'de g3r3len band ise aril grubu –C=C– bağı olarak tanımlanmaktadır. 2836 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında g3r3len d3ř3k şiddetli absorpsiyon bandı, grafenin yanal d3zleminde bulunan C–H gerilme titreşimlerini temsil etmektedir (Coates, 2006; Kaniyoor, Baby and Ramaprabhu, 2010).

HCl modifikasyonu ile grafenin 3rg3 yapısına bir fonksiyonel grup dahil edilmediği için modifiye grafenin FT-IR spektrumu, orijinal grafenin FT-IR spektrumuna benzemektedir (şekil 4.2b). Orijinal grafen HNO<sub>3</sub> ile muamele edildiğinde hafifçe oksitlenmiştir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin FT-IR spektrumunda (şekil 4.2c) g3r3len 1240 cm<sup>-1</sup>'deki band, aromatik halkaya ait d3zlem içi C–H eğilme titreşimini g3stermektedir. 1414 cm<sup>-1</sup> hidroksil grupları C–OH eğilme, 2892 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon bandı ise C–H gerilme titreşimlerine aittir (Ion, C. Ion ve Culetu, 2011; Salih, 2018). 1609 cm<sup>-1</sup>'deki pik, oksitlenmemiş grafen b3lgelerinin iskelet titreşimlerini ve fiziksel olarak adsorbe edilmiş su molek3llerinin O–H eğilme titreşimlerini g3stermektedir (şekil 4.2c). 714 cm<sup>-1</sup> civarında g3r3len k33k pikler ise grafen yapısındaki aromatik halkanın d3zlem dışı C–H eğilme titreşimlerini temsil etmektedir. Bu

sonuçlar, asit modifikasyonu ile grafenin konjuge  $\pi$ -orbital sisteminin tahrip edildiğini ve oksijen içeren fonksiyonel grupların karbon iskeletine dahil edildiğini kanıtlamaktadır (Ion, C. Ion ve Culetu, 2011; Zubair ve ark., 2014; Abdulkhani ve ark., 2016).



Şekil 4.2. a) Orijinal grafen, b) HCl modifiye grafen ve c) HNO<sub>3</sub> modifiye grafene ait FT-IR spektrumları.



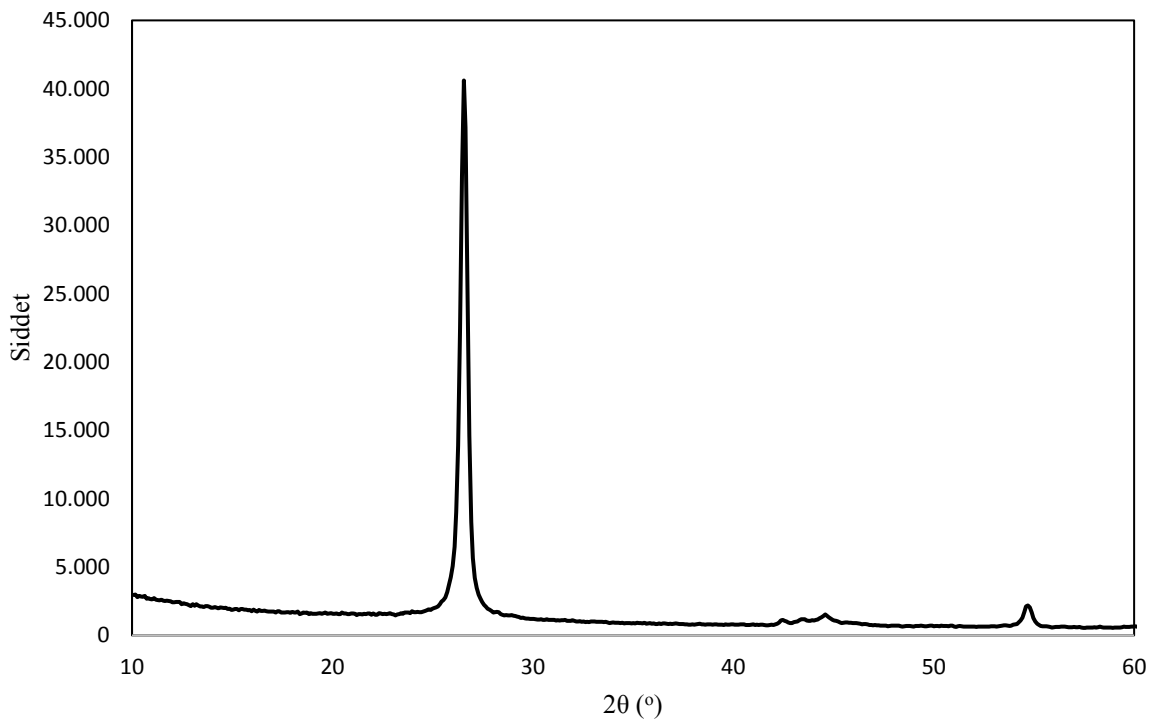
Şekil 4.3. a) Orijinal grafen, b) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafen, c) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen ve d) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafene ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.3'te  $H_3BO_3$  katkılı grafen ve  $H_3BO_3$  katkılı asit modifiye grafen numunelere ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bor atomunun elektronegatifliği, karbon atomunun elektronegatifliğinden daha küçük olduğu için grafene bor atomu katkısı nispeten kolaydır. Bor, karbon atomlarıyla yer değiştirmek suretiyle grafen örgüsüne katılabilir. Spektrumda görülen  $1191\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki band, B–C gerilme titreşimlerini göstermektedir (Şekil 4.3b). Literatüre göre B–C bağı,  $1200\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$  aralığında oluşmaktadır. B–C bağının C–C bağından daha düşük kuvvet sabitine sahip olması nedeniyle karbon ağına bor atomunun katılmasına dalga sayısında kaymalara sebep olmaktadır.  $1396\text{ cm}^{-1}$  ve  $3169\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında görülen pikler sırasıyla, B–OH eğilme ve B–OH gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. B–OH gerilme titreşimleri fiziksel olarak adsorbe edilmiş nem veya bor kaynağı olarak kullanılan borik asitten kaynaklanmaktadır. Spektrumda görülen,  $1623\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki band grafene ait  $\text{C}=\text{C}$ –bağını göstermektedir.  $H_3BO_3$  katkılı grafenin FT-IR spektrumunda gözlenen bu bandlar, grafenin yapısında bor varlığını doğrulamaktadır (Sankaran ve Viswanathan, 2007; Xue ve ark., 2013; Sahoo ve ark., 2015).

HCl modifikasyonu, grafenin kimyasal yapısında belirgin değişikliklere neden olmayacağı için bor atomu katkılı HCl modifiye grafen numunesinin FT-IR spektrumundaki değişikliklerin sebebi bor kaynağı olarak kullanılan  $H_3BO_3$ 'tür. Spektrumda gözlenen (Şekil 4.3c)  $1618\text{ cm}^{-1}$  civarındaki absorpsiyon bandı grafene aittir. Şekil 4.3c ve 4.3d'de,  $1190\text{ cm}^{-1}$  civarındaki dalga sayısında keskin ve şiddetli absorpsiyon bandı ise B–C bağı gerilme titreşimlerini temsil etmekte ve grafenin yapısında bor atomu varlığını doğrulamaktadır.  $H_3BO_3$  katkılı  $HNO_3$  modifiye grafen numunesinin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.3d)  $3173\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş band, O–H grubu gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu pik, havadan adsorbe edilen nem ve  $HNO_3$  modifikasyonundan kaynaklanmaktadır.  $1400\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen absorpsiyon pikinin, C–OH ve B–OH eğilme titreşimlerine ait piklerin örtüşmesiyle meydana geldiği düşünülmektedir. Asit modifiye grafen numunelerin FT-IR spektrumunda  $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen C–H grubu gerilme titreşimleri, numunelere  $H_3BO_3$  katılmasına sonucunda kaybolmuştur. Ayrıca grafenin  $HNO_3$  modifikasyonu sonucunda, O–H grubu gerilme titreşimlerinin absorpsiyon bandı daralarak keskinleşmiş ve  $3169\text{ cm}^{-1}$ 'den  $3173\text{ cm}^{-1}$ 'e olmak üzere yüksek dalga sayısına doğru kaymıştır. Her iki spektrumda da karbon ağına bor atomunun katılması, spektrumda kaymalara sebep olmuştur. Bu sonuçlar, heteroatom katkısı ve asit modifiye grafenin yapısında yeni fonksiyonel grupların oluşturulduğunu ve dolayısıyla asit modifiye grafenin başarılı bir şekilde katılandığını göstermektedir.

#### 4.1.2. Grafene ait XRD Sonuçları

Her kristal madde, atomik dizilimlerine bağlı olarak bir düzen içerisinde kendine özgü bir X-ışını kırılması yapmaktadır. X-Işınları Kırınım (XRD) Spektrometresi, bu kırınım profillerinin belirlenmesi ile hedef kristalin yapısının aydınlatılması esasına dayanmaktadır. XRD, malzemelerin kristal yapı, ara katman mesafesi ve tabaka sayısını belirlemek için kullanılan spektroskopik bir yöntemdir (Toh ve ark., 2014). Elde edilen modifiye grafen ve nanokompozit filmlerin kristal ve amorf yapıları, XRD spektrumları ile açıklanmaya çalışılmıştır. Şekil 4.4-4.7'de sırasıyla, orijinal grafen, asit modifiye grafen, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafen ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen numuneleri için XRD spektrumları verilmiştir.



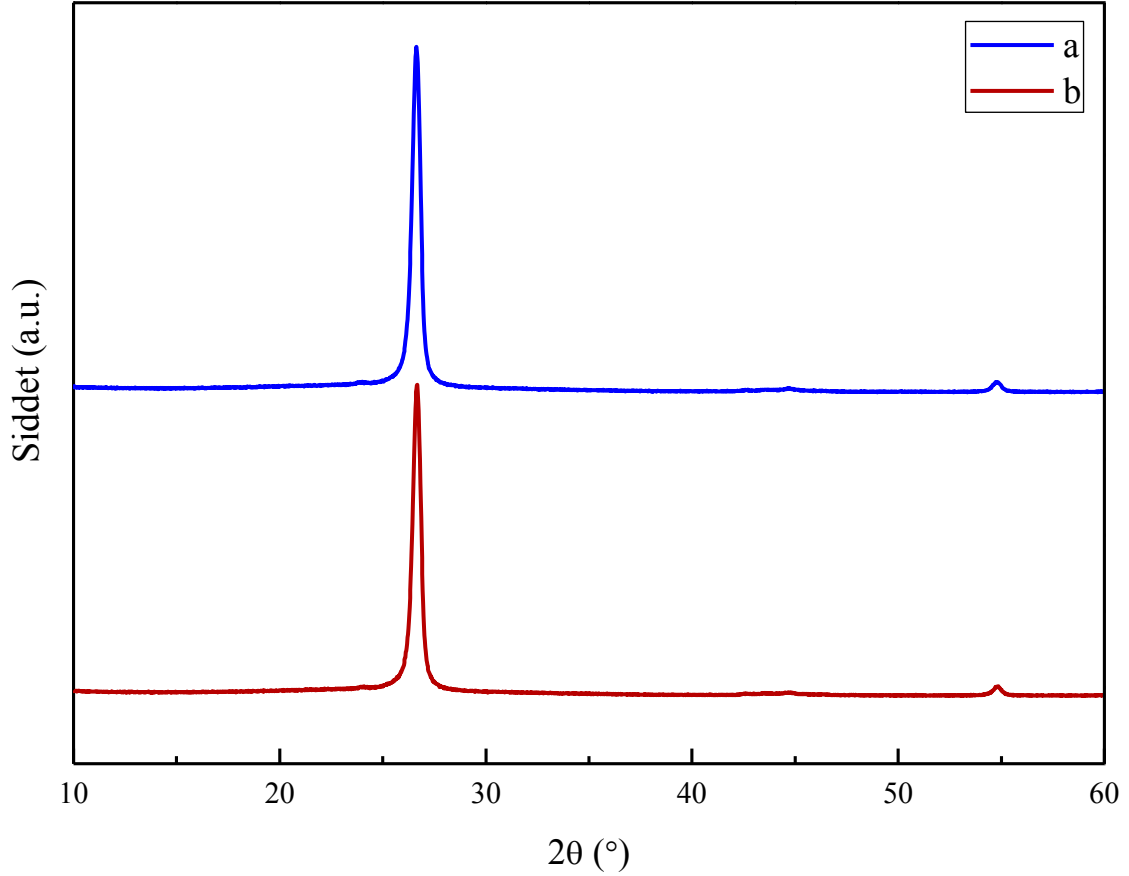
Şekil 4.4. Orijinal grafene ait XRD spektrumu.

Orijinal grafenin XRD spektrumunda  $2\theta=44,6120$  ve  $54,6985^\circ$ de şiddeti düşük olan nispeten önemsiz bandlar görülmektedir. Grafenin kristal düzlemine (002) ait en şiddetli ve keskin pik, 3,3548 d-mesafesi ile  $2\theta=26,5711^\circ$ dir. Bu pik, grafenin yüksek kristalin tabiatını ortaya koymaktadır.  $26^\circ$  ve  $44^\circ$ deki belirgin pikler grafenin altıgen örgü düzenlenmesinin sırasıyla, (002) ve (100) düzlemine karşılık gelmektedir (Wang ve ark., 2013; Thirumal ve ark., 2016; Salih, 2018).

**Çizelge 4.1.** Orijinal grafen, asit modifiye grafen ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen numunelerine ait XRD sonuçları.

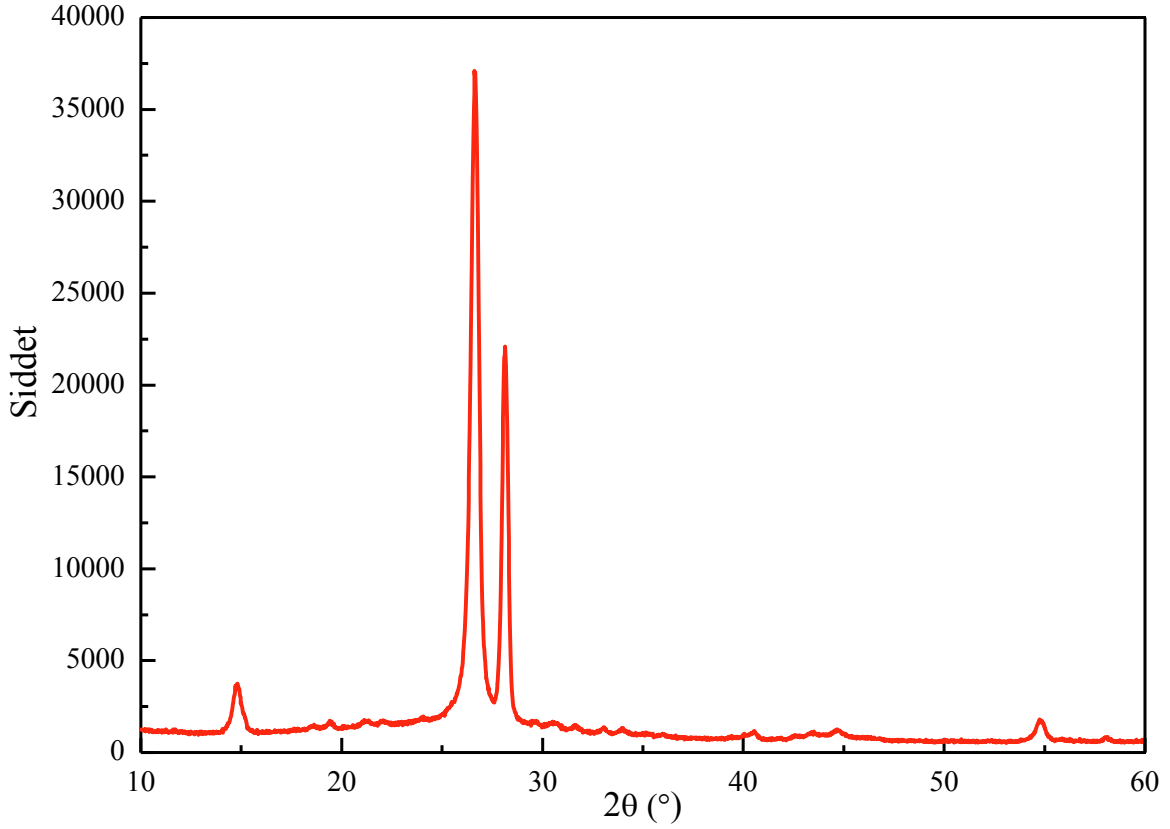
<b>Numune</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>Yükseklik [cts]</b>	<b>d-mesafesi [Å]</b>
<b>Grafen</b>	26,5711	38783	3,3548
<b>HCl MG</b>	26,6260	38409	3,3451
<b>HNO<sub>3</sub> MG</b>	26,6459	34585	3,3427
<b>BA-Grafen</b>	26,6329	24443	3,3443
<b>BA-HCl MG</b>	26,6150	17219	3,3464
<b>BA-HNO<sub>3</sub> MG</b>	26,6450	11865	3,3428

Çizelge 4.1’de orijinal grafen, bor katkılı ve asit modifiye grafen numuneleri için 2θ açısı, yükseklik ve düzlemler arası mesafe sonuçları verilmiştir. Genel olarak orijinal grafenin 2θ=26,6° açısı ve 3,35 Å d-mesafesine kıyasla, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı ve asit modifiye grafenler için (002) kırınım piki pozisyonunda belirgin değişiklikler gözlenmemiştir. Heteroatom katkısı ve asit modifikasyonu sonucu grafenin kristal yapısının korunduğu görülmektedir. Bununla birlikte Çizelge 4.1’de, bor atomu katkısı ve asit modifikasyonu sonucunda (002) kırınım piki şiddetinin azaldığı açıkça görülmektedir. Bu sonuç, katkı ve modifikasyon ile grafen tabakalarının yeniden düzenlendiğini göstermektedir (Choi ve ark., 2013).



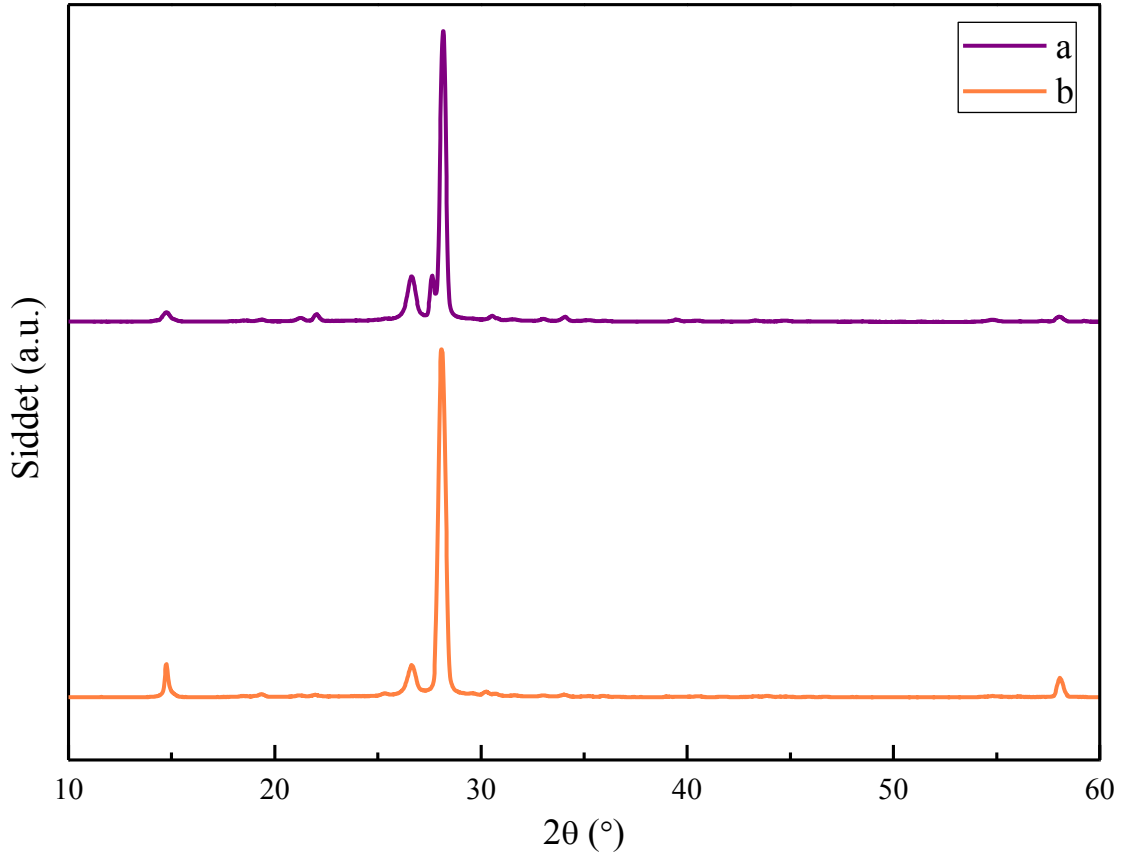
**Şekil 4.5.** a) HCl ve b) HNO<sub>3</sub> modifiye grafene ait XRD spektrumu.

HCl ve HNO<sub>3</sub> modifikasyonundan sonra grafen yapısındaki değişiklikler XRD ile gözlenmiş ve asit modifikasyonu sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir. Orijinal grafene kıyasla, asit modifiye grafenler için (002) kırınım piki şiddeti ve pozisyonunda bariz bir değişiklik yoktur. Bu, asit modifikasyonundan sonra grafenin temel yapısının değişmediğini göstermektedir (Bao-Shou ve ark., 2012). HCl modifikasyonu sonucunda pik şiddetinin neredeyse değişmediği görülmektedir (Çizelge 4.1). HNO<sub>3</sub> modifikasyonu sonucunda ise (002) kırınım piki şiddetinin azalması ve 26,5711°'den 26,6459°'ye olmak üzere yüksek açığa doğru hafifçe kayması gibi bir değişim söz konusudur. HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile grafen örgü yapısına oksijen içeren grupların (hidroksil) dahil edildiği ve -OH grupları ve grafen tabakaları arasındaki etkileşimler sebebiyle 2θ açısının ve şiddetinin değiştiği düşünülmektedir (Çizelge 4.1). Nitrik asit modifikasyonu, bor atomunun karbon örgüsüne katılanmasını kolaylaştıracak aktif bölgeler sağlamaktadır. Bor atomunun grafen yapısına dahil edilmesi, karbon atomlarının sp<sup>2</sup> hibridizasyonunu bozmaktadır (Bo ve ark., 2013).



**Şekil 4.6.** H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafene ait XRD spektrumu.

Şekil 4.6’da H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafene ait XRD spektrumu verilmiştir. Spektrumda gözlenen  $2\theta=26,6329^\circ$ deki şiddetli kırınım piki grafenin kristal yapısına ait piktir. Spektrumda  $28,1183^\circ$ de görülen bir diğer şiddetli kırınım piki ve  $14,744^\circ$ ,  $40,550^\circ$ ,  $54,748^\circ$ deki düşük şiddetli pikler H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>’ün üçgen düzlem kristal yapısına aittir (Zhang, Liu ve Xu, 2016; Borik asit referans kodu: 98-028-1322). H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kristal yapısına ait  $14^\circ$  ve  $28^\circ$ de görülen iki şiddetli pik, borik asitin sırasıyla, (111) ve (310) düzlemine ait  $2\theta$  değerleridir (AL-Taie, Chyad ve AlaaJaber, 2014). Grafenin yapısına H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılanması sonucunda grafenin (002) kırınım piki pozisyonunda belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak yapıya H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılanması sonucunda grafen tabakalarının yeniden düzenlenmesi nedeniyle grafenin  $2\theta$  pik şiddeti, 38783’ten 24443’e açık bir şekilde azalmıştır (Çizelge 4.1). Elde edilen sonuçlar, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> öncülüğünde bor atomunun grafen örgü yapısına katkılındığını göstermektedir.



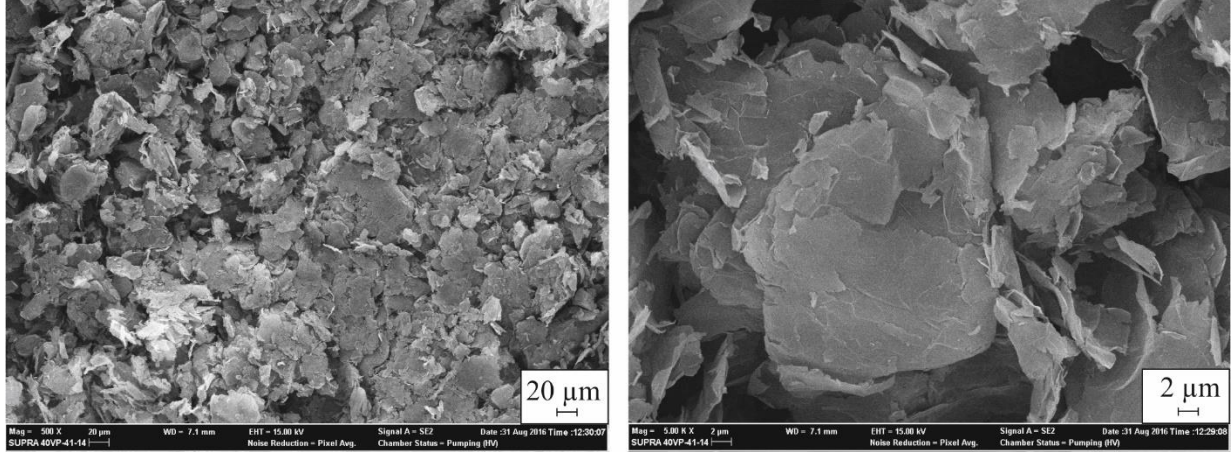
**Şekil 4.7.** a)  $H_3BO_3$  katkılı HCl ve b)  $H_3BO_3$  katkılı  $HNO_3$  modifiye grafene ait XRD spektrumu.

$H_3BO_3$  katkılı asit modifiye grafenler için XRD spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir. HCl ve  $HNO_3$  modifiye grafenlerin  $2\theta$  kırınım piki pozisyonunda belirgin bir değişiklik gözlenmezken pik şiddetinin oldukça azaldığı görülmüştür. Pik şiddetlerindeki azalma  $H_3BO_3$  katkılı  $HNO_3$  modifiye grafen örneğinde en fazladır (Çizelge 4.1). Grafen tabakalarının yeniden istiflenmesi ve kristal boyutu ve dolayısıyla kristalliğindeki azalma sebebiyle orijinal grafenin yapısına heteroatom katkısı ve asit modifikasyonu, grafenin  $26,57^\circ$ deki kristal pik şiddetini düşürmektedir (Choi ve ark., 2013; Sudesh ve ark., 2013). Bununla birlikte,  $H_3BO_3$  katkılı asit modifiye grafen numunelerine ait XRD spektrumunda yaklaşık  $28^\circ$ ’de gözlenen pik,  $H_3BO_3$ ’ün kristal yapısına ait  $2\theta$  kırınım pikidir. Elde edilen sonuçlar, grafene bor atomu katkısı ve asit modifikasyonunu doğrulamaktadır.



### 4.1.3. Grafene ait SEM Sonuçları

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzey morfolojisi, kompozisyonu ve kristalografik yapı tanımlamalarında kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2014). Çalışmamızda, grafen ve grafen nanokompozit filmlerin yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir.



Şekil 4.8. Grafene ait SEM görüntüleri.

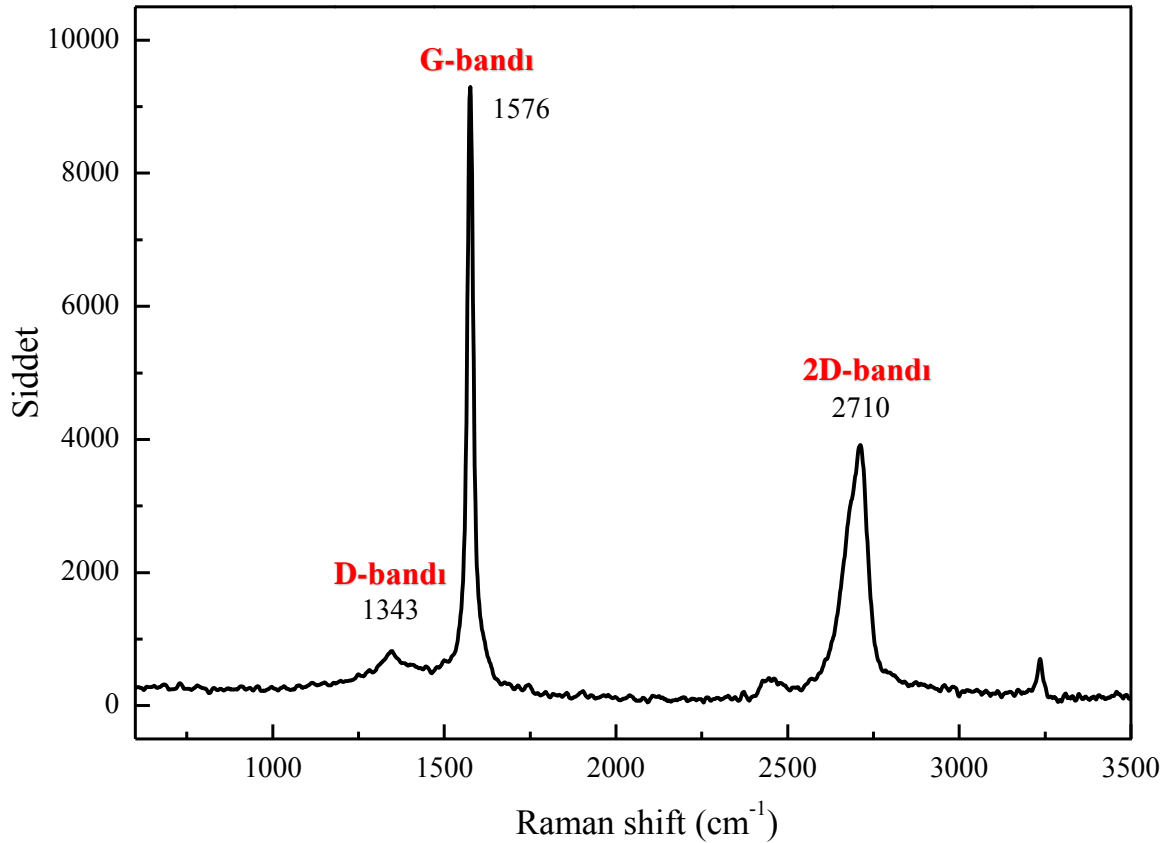
Grafen yüzeyinden alınan SEM görüntüleri iki farklı büyütme oranı için Şekil 4.8’de verilmiştir. Grafenin, düz, ultra ince ve katmanlı bir yüzeye ve koyu renk bölgelere sahip olduğu görülmektedir. Birbiri üzerine binen hafif buruşuk tabakalar, düzlem içi yönelmelere işaret etmektedir. Bazıları dikey olmak üzere grafen tabakaları çok yönlü hizalanmaktadır. Grafenin, rastgele kümelenmiş gözenekli ve kıvrımlı tabakalardan oluştuğu görülmektedir (Cattelan ve ark., 2013; Thirumal ve ark., 2016).

SEM görüntüleme çalışmaları sırasında grafen esaslı nanokompozit film yüzeylerinin yüksek voltaj (~20 kV) uygulamalarına dayanıklı olması filmlerin, elektriksel olarak iletken olduğunu da göstermektedir. Bu kalitatif sonuç, elektriksel testlerle doğrulanmıştır (Stankovich ve ark., 2007).

### 4.1.4. Grafene ait Raman Sonuçları

Raman spektroskopisi karbon esaslı malzemelerin kristal yapı ve elektronik özelliklerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılan hızlı, basit ve örneğe zarar vermeyen bir yöntemdir (Krishnamoorthy ve ark., 2013). Raman spektroskopisiyle D (diamond-like), G (graphite-like) ve 2D-bandları analiz edilerek grafenin tabaka sayısı, tabakaların kalitesi, yapısındaki

kusurlar, düzenli ve düzensiz yapılar ve katkılama (doping) seviyesi gibi özellikleri incelenebilmektedir. G ve 2D-bandları, grafen gibi karbon esaslı malzemelerin spesifik Raman bandları olarak bilinmektedir. Bu bandlar, sıcaklık, kimyasal katkılama gibi değişikliklere duyarlıdır. Grafenin tabaka sayısının değişmesi ile G ve 2D-bandlarının şekil, pozisyon ve şiddeti değişmektedir. D-bandı ise, kenar kusurları ve heteroatom katkısı gibi grafenin kristal yapısındaki kusur ve düzensizlik derecesine ilişkin bilgi vermektedir. Grafenin yapısındaki bu kusur ve düzensizlikler, elektriksel özelliklerindeki değişikliklerle ilişkilendirilebilmektedir (Dresselhaus ve ark., 2010; Singh ve ark., 2011; Silva ve ark., 2017). Orijinal grafen, HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafen ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen numuneleri için Raman spektrumları Şekil 4.9-4.12’de verilmiştir. Genel olarak numunelerin Raman spektrumlarında, 3500-800 cm<sup>-1</sup> bölgesinde üç temel band gözlenmiştir.



**Şekil 4.9.** Orijinal grafene ait Raman spektrumu.

Orijinal grafenin Raman spektrumunda sırasıyla, G ve 2D-bandlarını temsil eden 1576 ve 2710 cm<sup>-1</sup> de iki belirgin pik görülmektedir. G-bandı olarak adlandırılan 1576 cm<sup>-1</sup>'deki

grafen piki, C=C bağı düzlem içi gerilme titreşimlerinden ( $sp^2$  titreşimleri) kaynaklanmaktadır.  $1343\text{ cm}^{-1}$ 'deki düşük şiddetli pik D-bandı olup, grafen yapısındaki C-C bağı gerilme titreşimlerini ( $sp^3$  titreşimleri), yani kusurları göstermektedir (Yang ve ark., 2012). G ve 2D bandlarının şiddeti ile karşılaştırıldığında D-bandının şiddeti oldukça düşüktür. Bu durum, grafenin yüksek kaliteli ve kristal simetriye sahip olduğunu göstermektedir (Bepete ve ark., 2013). 2D-bandının şekli, şiddeti ve pozisyonuna göre grafenin tabaka sayısı (5'e kadar) ve "kalitesi" belirlenebilmektedir (Zhu ve ark., 2010).

Raman spektrumunda, D-pikin şiddeti ( $I_D$ ) karbon ağının düzensizlikleri, amorf kısımları veya asit muamelesi ile oksidasyon sonucunda bozulan yapıları gösterirken, G-pikin şiddeti ( $I_G$ ) düzenli/aromatik yapıları ifade etmektedir. İki bandın şiddetleri oranı ( $I_D/I_G$ ), grafen tabaka sayısını ve genel istiflenme davranışını belirleme aracı olarak kullanılmaktadır; yüksek  $I_D/I_G$  oranı, yüksek derecede düzensizliğe işaret etmektedir (Dreyer ve ark., 2010; Tiyek ve ark., 2016). Yapıdaki düzensizliklerin sebep olduğu D bandının şiddeti ile G bandının şiddeti arasındaki orana ( $I_D/I_G$ ) dayanarak katkılı ve katkısız grafen numunelerinin ortalama düzlem içi "kristal boyutunu" ( $L_a$ ) hesaplamak için Tuinstra-Koenig eşitliği kullanılmaktadır (1). Bu eşitliğe göre, D-band şiddetinin G-band şiddetine oranı, kristal boyutu ile ters orantılıdır (Tuinstra ve Koenig, 1970; Panchakarla ve ark., 2009):

$$L_a (nm) = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1)$$

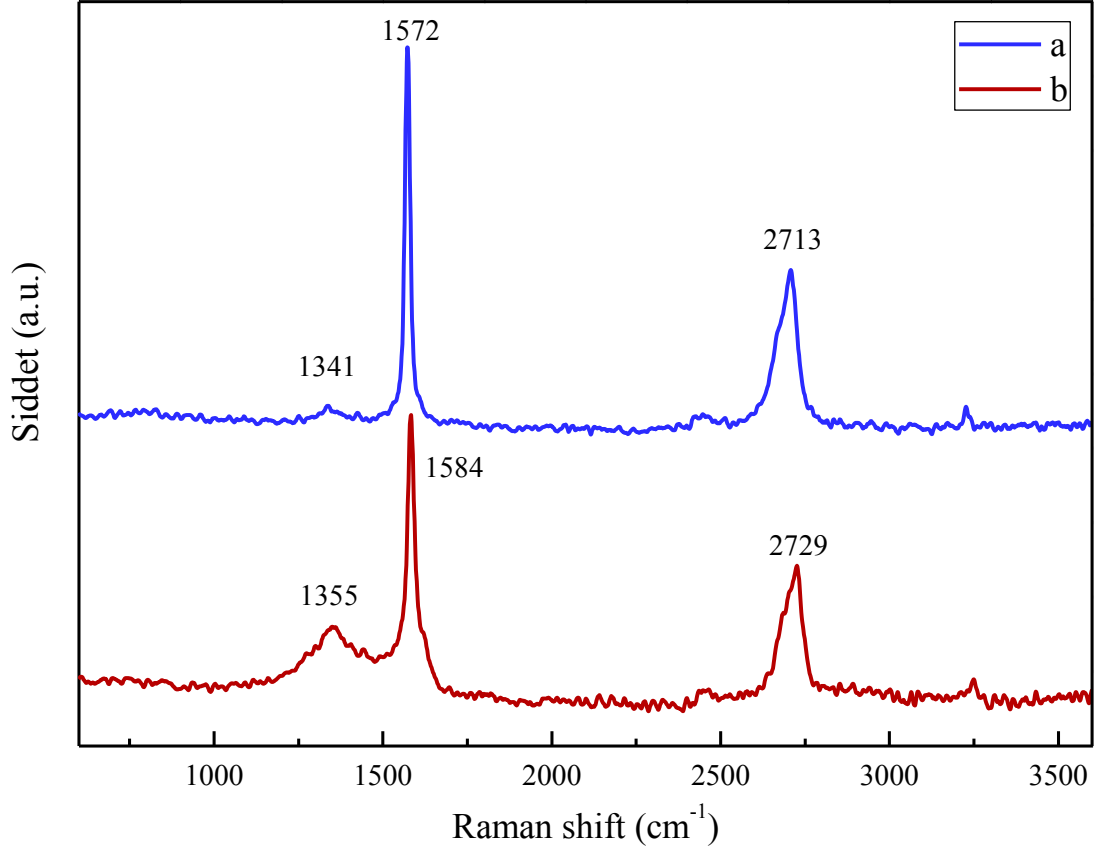
Burada  $\lambda$ , Raman ölçümleri için kullanılan dalga boyudur. Ölçümler, 532 nm lazer ışığında yapılmıştır.

(1) eşitliğinden elde edilen sonuçlar; orijinal grafenin yüksek kristalit boyutuna (240 nm), bor katkılı grafen numunelerinin ise katkılanmamış numunelere kıyasla, daha küçük kristalit boyutu ve dolayısıyla, daha fazla düzensiz bölgeye sahip olduğunu kanıtlamaktadır (Çizelge 4.2).

**Çizelge 4.2.** Orijinal grafen, asit modifiye grafen ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafene ait Raman verileri.

Numune	D-bandı (cm <sup>-1</sup> )	G-bandı (cm <sup>-1</sup> )	2D-bandı (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>	L <sub>a</sub> (nm)
<b>Grafen</b>	1343	1576	2710	0,08	0,40	240
<b>HCl MG</b>	1341	1572	2713	0,08	0,38	240
<b>HNO<sub>3</sub> MG</b>	1355	1584	2729	0,28	0,47	68
<b>BA-Grafen</b>	1375	1582	2721	0,35	0,40	55
<b>BA-HCl MG</b>	1375	1579	2714	0,24	0,48	81
<b>BA-HNO<sub>3</sub> MG</b>	1355	1580	2721	0,41	0,37	47

Çizelge 4.2’de orijinal grafen, HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafen ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen numuneleri için D ve G-band pozisyonları arasındaki farklılıklar açık bir şekilde görülmektedir. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranlarındaki değişimler, bor katkısı ve asit modifikasyonu ile grafen yapısına atom ve fonksiyonel grupların dahil edilmesiyle yapıda meydana gelen bazı kusurları göstermektedir. I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> oranı ise grafenin tabaka sayısı hakkında bilgi sağlamaktadır.

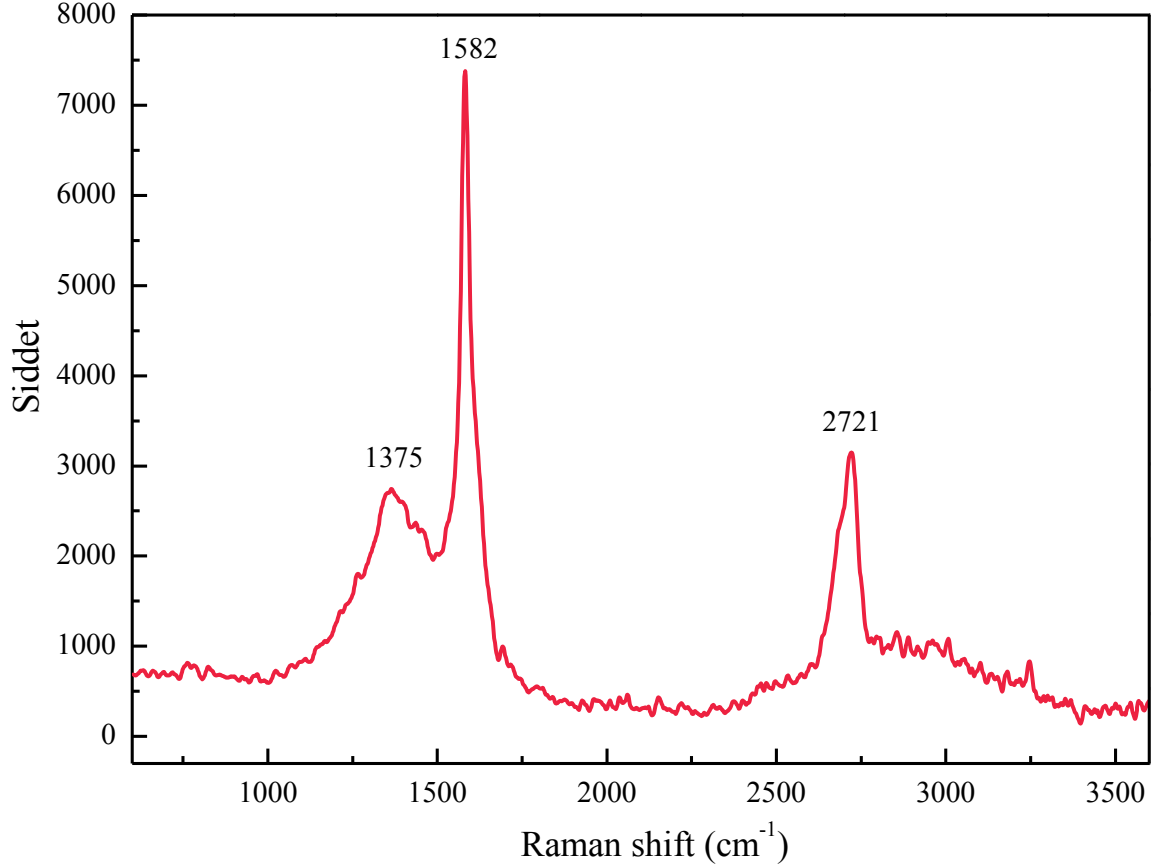


**Şekil 4.10.** a) HCl ve b) HNO<sub>3</sub> modifiye grafene ait Raman spektrumları.

Şekil 4.10'da asit modifiye grafenlere ait Raman spektrumları verilmiştir. HCl modifikasyonu ile grafen örgü yapısına bir fonksiyonel grup dahil edilmesi beklenmediğinden, HCl modifiye grafenin Raman spektrumu, orijinal grafenin Raman spektrumuna oldukça benzemektedir (Şekil 4.10a). HNO<sub>3</sub> modifiye grafen spektrumunda ise daha yüksek dalga sayısına belirgin kaymalar gözlenmiştir. HNO<sub>3</sub> modifikasyonu sonucunda orijinal grafenin 1343 cm<sup>-1</sup>'deki D-bandının, 1355 cm<sup>-1</sup>'e ve 1576 cm<sup>-1</sup>'deki G-bandının ise 1584 cm<sup>-1</sup>'e kaydığı açıkça görülmektedir. HNO<sub>3</sub> modifikasyonu sonucunda band pozisyonlarındaki kaymaların nedeni, grafen ve asit grubu arasındaki etkileşimlerdir. Ayrıca bu etkileşimler sonucunda grafen yapısındaki düzensizliğin artmasıyla, D-bandının genişlediği ve şiddetinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.10b).

HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile grafen örgü yapısında oksijen esaslı fonksiyonel grupların oluşması sebebiyle, orijinal grafene kıyasla, HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin Raman spektrumunda G ve 2D-band şiddetinde azalmalar gözlenmiştir (Şekil 4.10b). 2D-band şiddetindeki bu azalma, HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile grafenin kenarlarına oksijen içeren fonksiyonel grupların

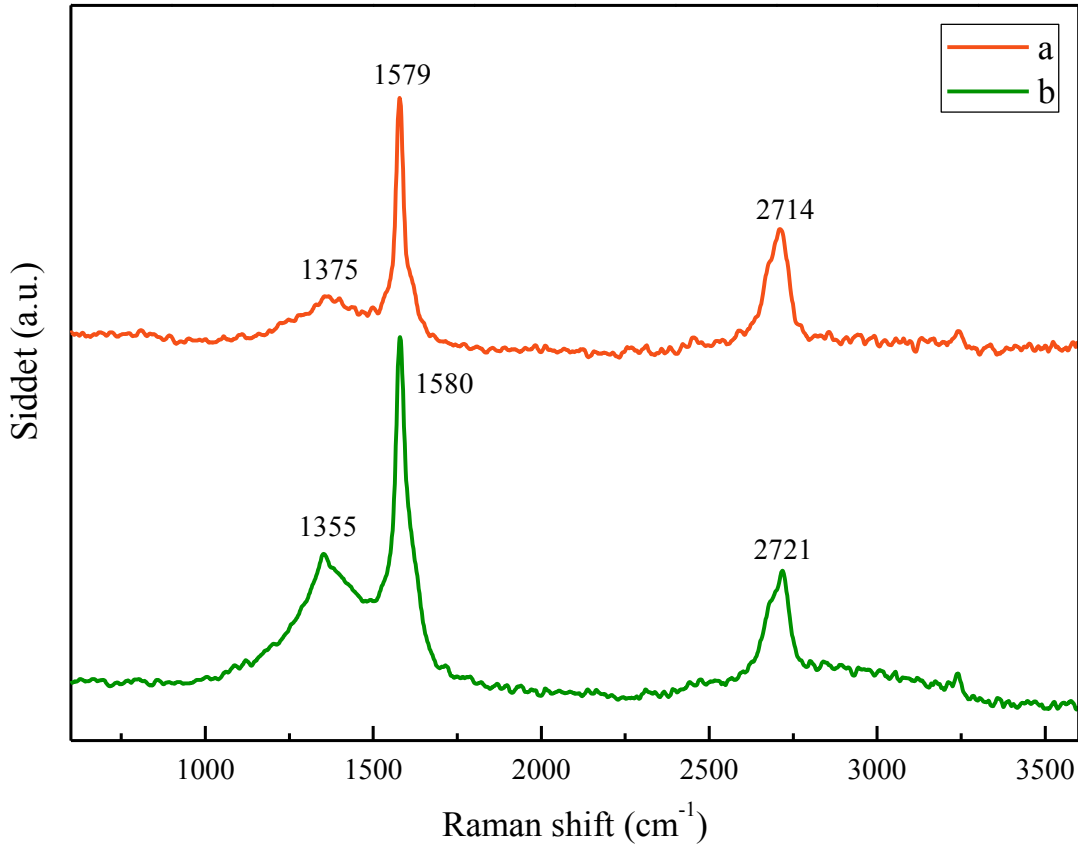
dahil edilmesiyle örgü yapının bozulmasından kaynaklanmaktadır.  $1355\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş D-bandı, muhtemelen  $\text{HNO}_3$  modifikasyonu sonucunda grafenin tabaka kenarlarında oluşan düşük seviyeli bozuklukları göstermektedir. Çizelge 4.2'de gösterildiği gibi orijinal grafen ile karşılaştırıldığında, asit modifiye grafenin D-band şiddetinin G-band şiddetine oranındaki ( $I_D/I_G$ ) artış, modifikasyondan sonra grafenin oksidasyonunu açıkça göstermektedir (Krishnamoorthy ve ark., 2013; Zubair ve ark., 2014).



**Şekil 4.11.** H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafene ait Raman spektrumu.

Orijinal grafenin yapısına bor atomu katkılanması amacıyla bor kaynağı olarak H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün kullanıldığı grafen için Raman spektrumu Şekil 4.11'de görülmektedir. Spektrumda  $1582\text{ cm}^{-1}$ 'de G-bandı ve  $2721\text{ cm}^{-1}$ 'de 2D-bandı olmak üzere iki belirgin pik görülmektedir. Grafen ağına bor atomunun dahil edilmesiyle grafene kıyasla, D-bandı genişlemiş ve şiddeti oldukça artmıştır. Pik şiddetlerinin artmasına ek olarak, bandlarda kaymalar da gözlenmektedir. Grafenin yapısına bor atomu katkılanmasıyla G-bandının dalga sayısı  $1576\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1582\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. G-bandındaki daha yüksek dalga sayısına kayma ( $6\text{ cm}^{-1}$ ), grafen petek örgüsüne bor atomu ilavesiyle C–C halka yapısının ve dolayısıyla elektronik

yapının değişmesinden kaynaklanmaktadır. B–C bağının C–C bağından daha uzun olması sebebiyle, grafen örgü yapısında farklı bağ mesafelerine sahip atom düzenlenmeleri oluşmaktadır. Bu nedenle, bor katkısı yapıda kimyasal düzensizliğe sebep olmaktadır. Bu, bor atomunun grafenin iki boyutlu yapısına dahil edildiğini göstermektedir. Ayrıca grafene bor atomu katkısıyla 2D-band şiddeti ve dolayısıyla  $I_{2D}/I_G$  oranı da azalmaktadır. Bunun sebebi, bor atomu katkısıyla grafenin elektronik yapısının değişerek Fermi seviyesinin düşmesi ve elektron eksikliği olan bor atomu ile karbon atomu arasında kimyasal bir bağ oluşması olarak yorumlanmaktadır. Bor atomuna kıyasla, bir değerlik elektronu daha fazla olan karbon atomu ile bor atomunun yer değiştirilmesiyle borun grafen örgü yapısına katılması, grafene p-tipi katkıyı ve sonuç olarak da Raman bandlarının kaymasını belirlemektedir (Kim ve ark., 2012; Cattelan ve ark., 2013; Wang ve ark., 2016). Heteroatom katkılama sonrasında G ve 2D-band pozisyonlarındaki kaymalar da grafenin yapısına kimyasal katkılamayı kanıtlamaktadır.



**şekil 4.12.** a) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve b) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafene ait Raman spektrumları.

Şekil 4.12’de  $H_3BO_3$  katkılı asit modifiye grafenlerin Raman spektrumları verilmiştir.  $H_3BO_3$  katkılı grafenin Raman spektrumu ile karşılaştırıldığında, HCl modifiye grafene bor katkılanması sonucu elde edilen Raman spektrumunda bandlarda büyük kaymalar gözlenmemiştir. Bununla birlikte heteroatom katkısı sonucunda aromatik yapıda oluşan düzensizlik sebebiyle D-band şiddetinin değiştiği görülmektedir. D-bandı, modifiye edilmiş grafen yapısındaki  $sp^3$  karbon atomlarının birinci sıra saçılma işlemi aktivasyonundan kaynaklanmakta ve D ve G-band şiddetleri oranı, düzensizlik derecesinin bir ölçüsü olan  $sp^2/sp^3$  karbon oranını ifade etmektedir (Salih, 2018).  $H_3BO_3$  katkılı  $HNO_3$  modifiye grafenin Raman spektrumunda yapıya bor atomu ve oksijen içeren fonksiyonel grup dahil edilmesiyle D ve G-bandında kaymalar meydana geldiği ve şiddetlerinin de değiştiği görülmektedir (Şekil 4.12b).

Sonuç olarak, bor atomu ile katkılı ve asit modifiye-özellikle  $HNO_3$ -grafen numunelerinin Raman analiz sonuçları değerlendirildiğinde D, G ve 2D-band pozisyon ve şiddetlerinde değişiklikler meydana geldiği ve grafenin örgü yapısında oluşturulan yeni bağlardan kaynaklanan, yapıda hafif bir kusur (düzensizlik) oluştuğu gözlenmiştir. Grafen numuneleri için  $I_D/I_G$  değerleri sırasıyla,  $H_3BO_3$  katkılı  $HNO_3$  modifiye grafen,  $H_3BO_3$  katkılı grafen,  $HNO_3$  modifiye grafen,  $H_3BO_3$  katkılı HCl modifiye grafen, HCl modifiye grafen ve orijinal grafen olmak üzere büyükten küçüğe doğru azalmaktadır.

## **4.2. Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar**

Bu bölümde üç temel başlık altında, 2-HEC, Na-CMC ve HPMC film ve selüloz/asit modifiye grafen nanokompozit filmlerin karakterizasyon sonuçları değerlendirilmiştir.

### **4.2.1. 2-HEC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar**

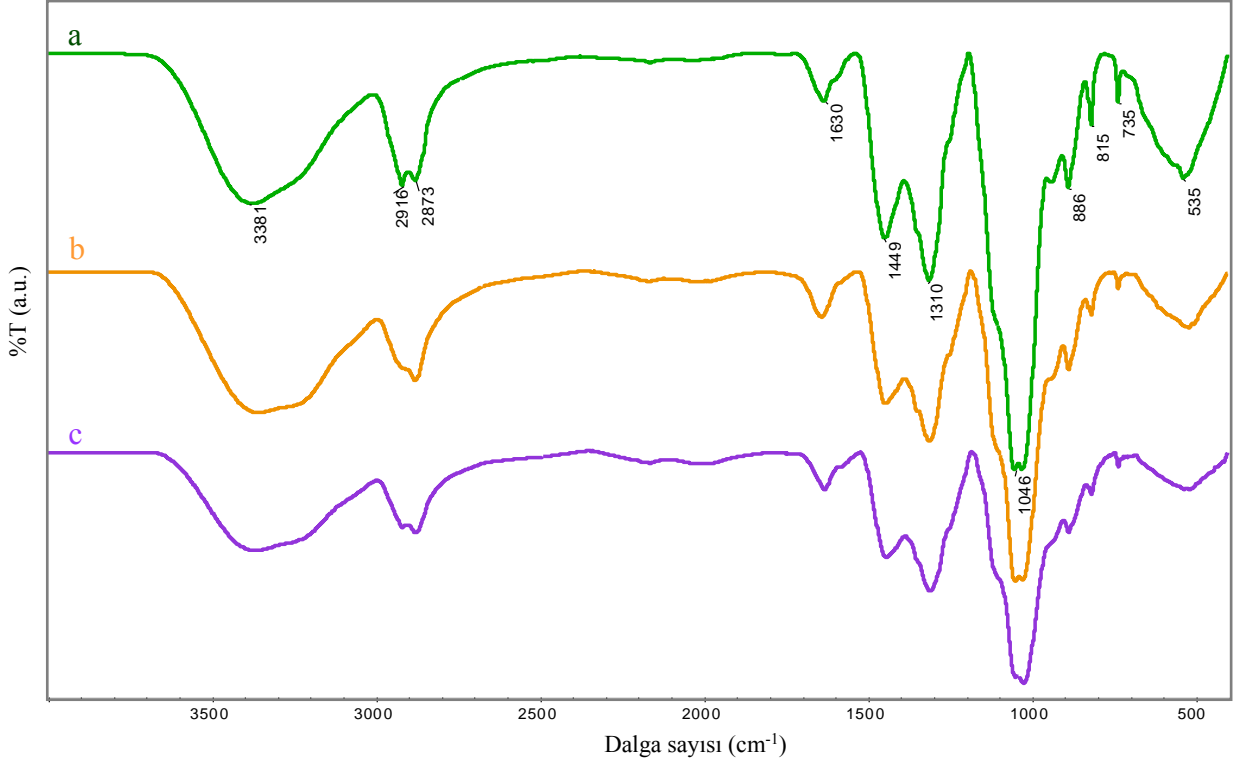
2-HEC film ve 2-HEC/HCl ve  $HNO_3$  modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR, XRD, SEM, Raman, TGA ve AFM karakterizasyon sonuçları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

#### **4.2.1.1. 2-HEC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları**

Şekil 4.13’te 2-HEC film, 2-HEC/HCl modifiye grafen ve 2-HEC/ $HNO_3$  modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları verilmiştir. 2-HEC’in FT-IR spektrumunda (Şekil 4.13a),  $3381\text{ cm}^{-1}$ ’deki geniş band O–H grubu gerilme ve  $1310\text{ cm}^{-1}$  piki ise O–H grubu eğilme titreşimlerini göstermektedir.  $1046\text{ cm}^{-1}$ ’deki band ise piranoz halkasının varlığını temsil eden  $>CH-O-CH_2$  eter grubunun glikozit bağı gerilme titreşimlerini temsil



etmektedir (Pawlak ve Mucha, 2003). 2916  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karakteristik absorpsiyon bandı, alifatik C–H gerilme, 2873  $\text{cm}^{-1}$  –CH<sub>2</sub> gerilme, 1630  $\text{cm}^{-1}$  H–O–H molekül içi H bağı gerilme ve 1449  $\text{cm}^{-1}$  –CH<sub>2</sub> eğilme titreşimlerini göstermektedir (Valentini ve ark., 2013; Taghizadeh ve Aghjekohal, 2015).



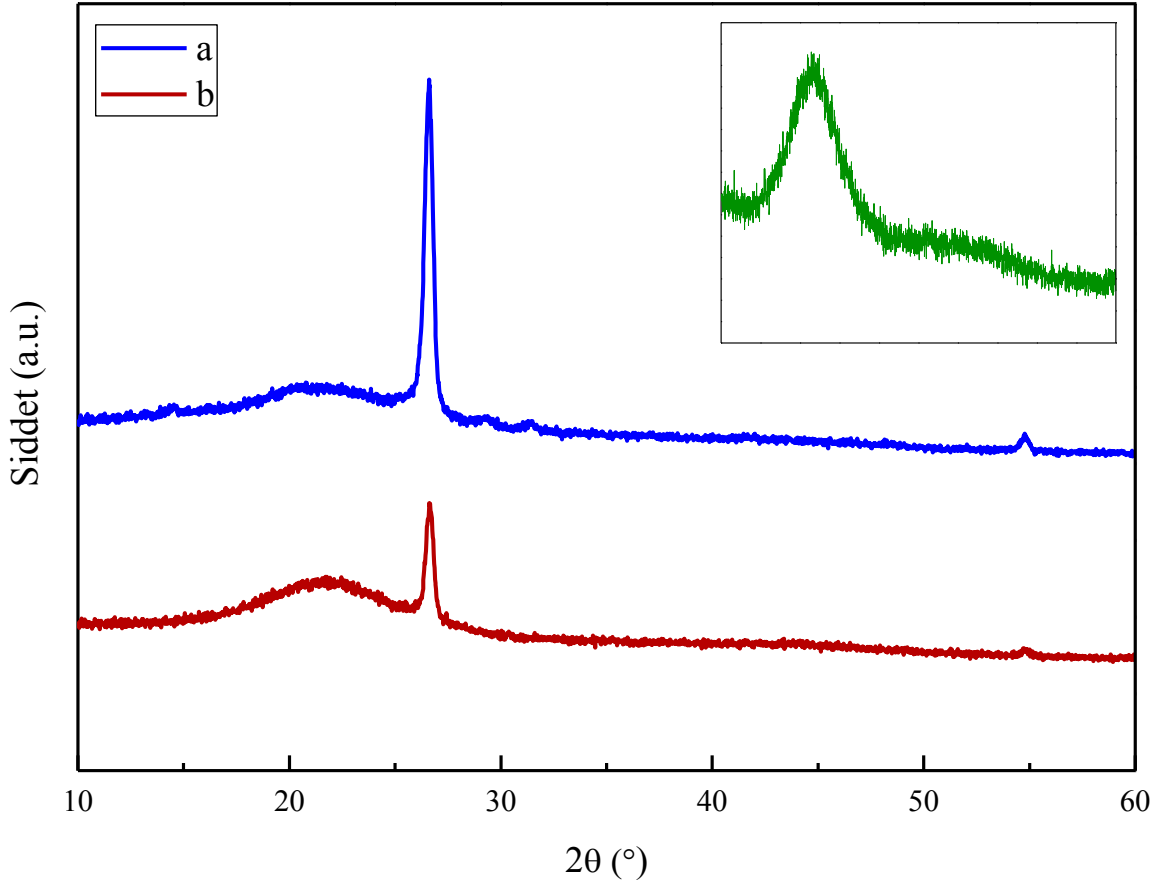
**Şekil 4.13.** a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HCl modifiye grafen ve c) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.

Kütle oranı temelinde hazırlanan 2-HEC filmlere eklenen asit modifiye grafen miktarı çok küçük olduğundan, 2-HEC selüloz esaslı nanokompozit film yapısındaki grafen kaynaklı değişikliklerin gözlenmesi çok zordur. 2-HEC-grafen nanokompozit filmlerin FT-IR spektrumlarındaki karakteristik titreşimler, 2-HEC filminin absorpsiyon bandları ile benzerdir. Spektrumlarda belirgin farklılıklar olmamasına rağmen, 1500-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki piklerin şekil ve şiddetinde çok küçük farklılıklar olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.13c). Bu farklılıklara göre, asit modifiye grafenin 2-HEC yapısına başarılı bir şekilde katıldığı söylenebilir. 3380 ve 800  $\text{cm}^{-1}$ 'de sırasıyla, O–H ve C–H gruplarının karakteristik kızılötesi bandları, nanokompozit filmlere ait FTIR spektrumlarında küçük kaymalar göstermektedir. Bu da asit modifikasyonu ile oksijen içeren grupların pik yoğunluğunun

arttığını ve dolayısıyla modifiye grafen ile 2-HEC'nin hidroksil grupları arasındaki etkileşimi göstermektedir (Zhang ve Yang, 2017).

#### **4.2.1.2. 2-HEC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları**

Asit modifiye grafen ile 2-HEC nanokompozit filmlerin kristal ve amorf yapıları XRD yöntemi ile araştırılmıştır. Şekil 4.14'te,  $2\theta=21,6^\circ$ 'de görülen yayvan pik, 2-HEC selülozik omurgaya ait karakteristik piktir. 2-HEC'in geniş ve yayvan XRD spektrumu (bkz. Şekil-Eklenti), polimerin tipik yarı kristalin yapısını göstermektedir. Yapıya asit modifiye grafenin eklenmesiyle 2-HEC'in pik şiddetinin azalması, yarı-kristalin yapının grafenin varlığı ile değiştiğini, yani grafenin yapıya dahil edildiğini göstermektedir.  $26^\circ$ 'de grafen tabakalarına karşılık gelen grafenin  $2\theta$  karakteristik kırınım piki görülmektedir. HCl modifiye grafenin selüloz matrisine dahil edilmesi sonucunda grafenin  $2\theta$  kristalin pik şiddeti azalmaktadır. HNO<sub>3</sub> modifikasyonu sonucunda grafenin yapısına dahil edilen -OH grupları ve 2-HEC selüloz matrisi arasındaki etkileşimler sebebiyle, 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait XRD spektrumunda grafenin  $2\theta$  pik şiddetinin belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.3). 2-HEC/asit modifiye grafen nanokompozit filmler için  $2\theta=26, 57, 29$  ve  $54^\circ$  civarında pik şiddetlerinde de değişiklikler görülmektedir. Grafen ve modifiye grafenin  $2\theta$  pik şiddetlerine kıyasla 2-HEC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlerin XRD spektrumunda gözlenen değişiklikler, asit modifiye grafenin 2-HEC yapısına dahil edildiğini göstermektedir (Mianehrow ve ark., 2015; Trivedi ve ark., 2015).



Şekil 4.14. a) 2-HEC/HCl modifiye grafen ve b) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumu (Eklenti: 2-HEC filme ait XRD spektrumu).

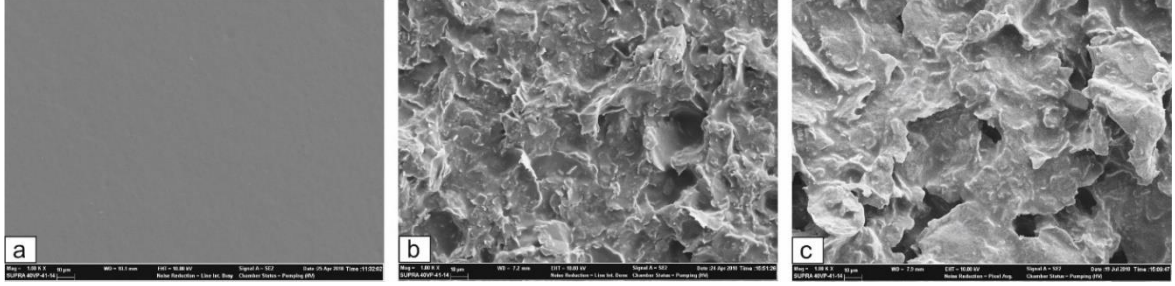
Çizelge 4.3. Grafen ve 2-HEC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.

Numune	2θ (°)	Yükseklik [cts]	d-mesafesi [Å]
<b>Grafen</b>	26,5711	38783	3,3548
<b>2-HEC/HCl MG</b>	26,5840	4573	3,3502
<b>2-HEC/HNO<sub>3</sub> MG</b>	26,6210	1632	3,3457

#### 4.2.1.3. 2-HEC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları

Şekil 4.15'te 2-HEC film, 2-HEC/HCl modifiye grafen ve 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. 2-HEC filminin SEM görüntüsü (Şekil 4.15a), homojen ve düzgün bir yüzey morfolojisi sergilemektedir. Bu, 2-HEC'nin iyi bir film oluşturma özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. HCl modifikasyonu ile

grafenin, 2-HEC yüzeyine dahil edilmesiyle yüzey pürüzlülüğü artmakta ve yaprak görümlü yapılar oluşmaktadır. Grafen ve selüloz arasında afinite ve etkileşimleri doğrulayan yüzey değişiklikleri Şekil 4.15b'de açıkça gözlenmektedir. Grafenin, 2-HEC selüloz matrisinde homojen bir şekilde dağıldığı düşünülmektedir.

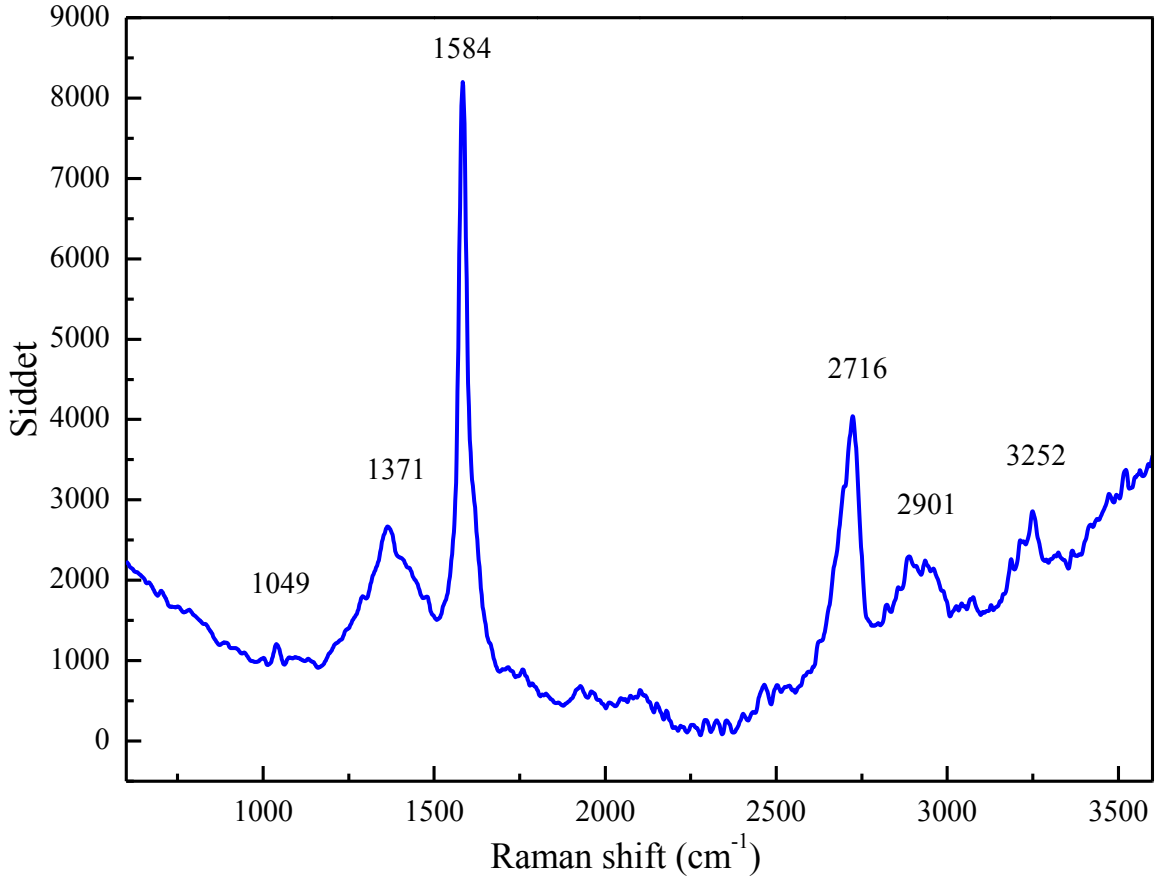


**Şekil 4.15.** a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HCl modifiye grafen ve c) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri.

Grafenin HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile 2-HEC/grafen nanokompozit filmlerin yüzeyinde değişimler gözlenmiştir. Modifiye edilmiş grafen ile hazırlanan nanokompozit filmler nispeten daha parlak bir renge, düz ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Bu sonuç, asit modifikasyonu ile grafen tabakası kenarlarında oluşturulan hidroksil grupları ve 2-HEC arasında hidrojen bağımlı destekleyen etkileşimlerin oluştuğunu göstermektedir. HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile yükseltgenmiş grafen, 2-HEC matrisinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Asit muamelesinden sonra grafenin genel yapısının korunduğu gözlenmiştir (Bao-Shao ve ark., 2012).

#### 4.2.1.4. 2-HEC/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Raman Sonuçları

Raman spektrumunda, amorf bölge içeren polimerler daha geniş piklere sahipken, kristalli bölgelere sahip polimerler daha dar pikler sergilemektedir (Akinosho, Hawkins, and Wicker, 2013). Şekil 4.16'da 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin Raman spektrumu verilmiştir.



**Şekil 4.16.** 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait Raman spektrumu.

Spektrumda belirgin olarak grafene ait, 1371 cm<sup>-1</sup>'de D-bandı, 1584 cm<sup>-1</sup>'de G-bandı ve 2716 cm<sup>-1</sup>'de 2D-bandı görülmektedir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin Raman analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında, 2-HEC matrisinde elde edilen Raman spektrumu bandlarında belirgin kaymalar görülmektedir (Çizelge 4.4). Karbon esaslı malzemelerde kusurların varlığının değerlendirildiği I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı, 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmi için 0,30'dur. Ayrıca HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin selüloz yapısına dahil edilmesiyle D-band şiddetinin arttığı, G ve 2D-band şiddetlerinin ise azaldığı görülmektedir. Ayrıca D ve 2D-band pozisyonlarında kaymalar da görülmektedir. Bu durum, 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin HNO<sub>3</sub> modifiye grafene kıyasla, daha fazla kusurlu bölgelere sahip olduğu ve daha az yoğun bir yapıda olduğunu göstermektedir (Yadav ve ark., 2013). Grafen yapısında kusurlu bölgelerin varlığı grafenin, polimer zincirleri ile güçlü bağlar kurabileceği potansiyel aktif bölgeler olarak düşünülmektedir. Modifikasyon sonucunda ortalama düzlem içi kristalit boyutunun (L<sub>a</sub>) küçüldüğü görülmüştür.

Bu sonuçlar, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve selüloz arasındaki ara yüzey etkileşimlerini ve grafen ile selülozun iyi bir karışım oluşturduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca 2-HEC yapısında bulunan, 1049 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında –C–O–C– glikozit bağı, 2901 cm<sup>-1</sup> civarında C–H ve 3252 cm<sup>-1</sup>'de O–H gerilme titreşimlerine ait bandlar Raman spektrumunda görülmektedir (Kang ve ark., 2012). Elde edilen sonuçlar, FT-IR analiz sonuçlarıyla da uyumludur.

**Çizelge 4.4.** Orijinal grafen ve 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait Raman verileri.

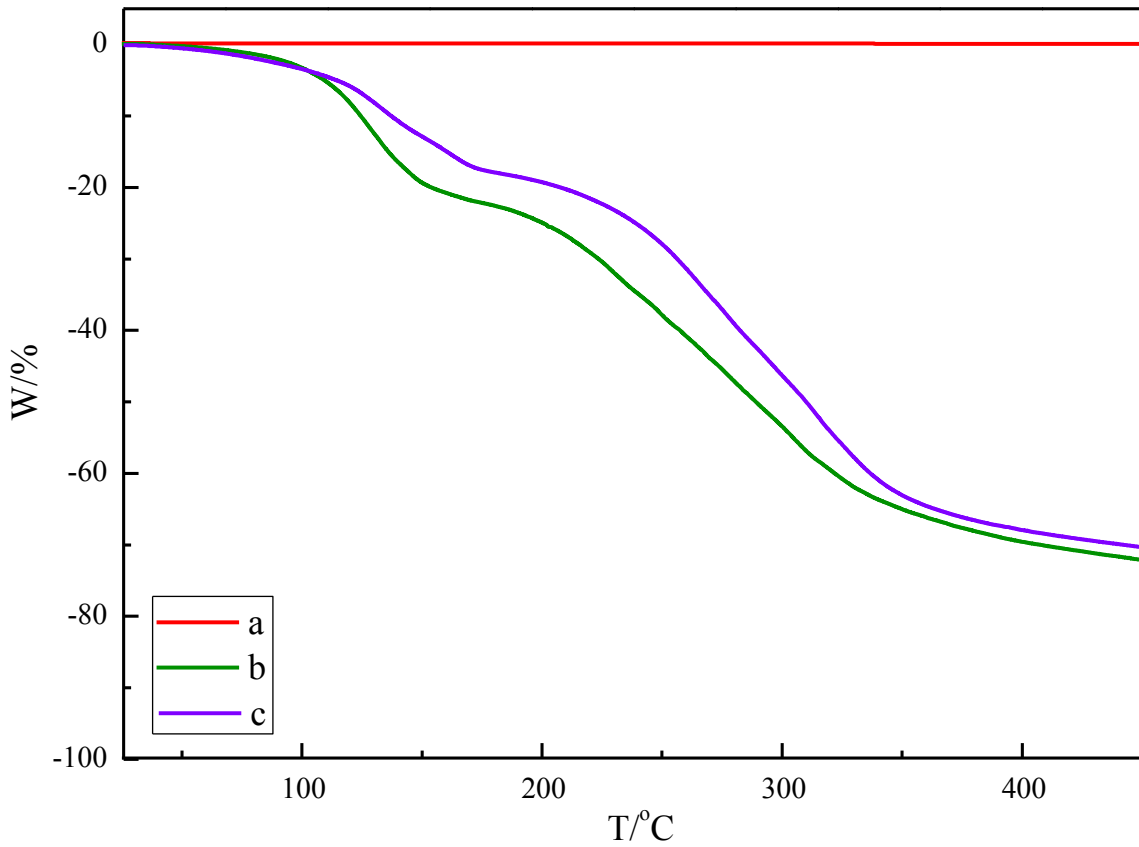
Numune	D-bandı (cm <sup>-1</sup> )	G-bandı (cm <sup>-1</sup> )	2D-bandı (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>	L <sub>a</sub> (nm)
<b>Grafen</b>	1343	1576	2710	0,08	0,40	240
<b>HNO<sub>3</sub> MG</b>	1355	1584	2729	0,28	0,47	68
<b>2-HEC/HNO<sub>3</sub> MG</b>	1371	1584	2716	0,30	0,45	63

#### 4.2.1.5. 2-HEC/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları

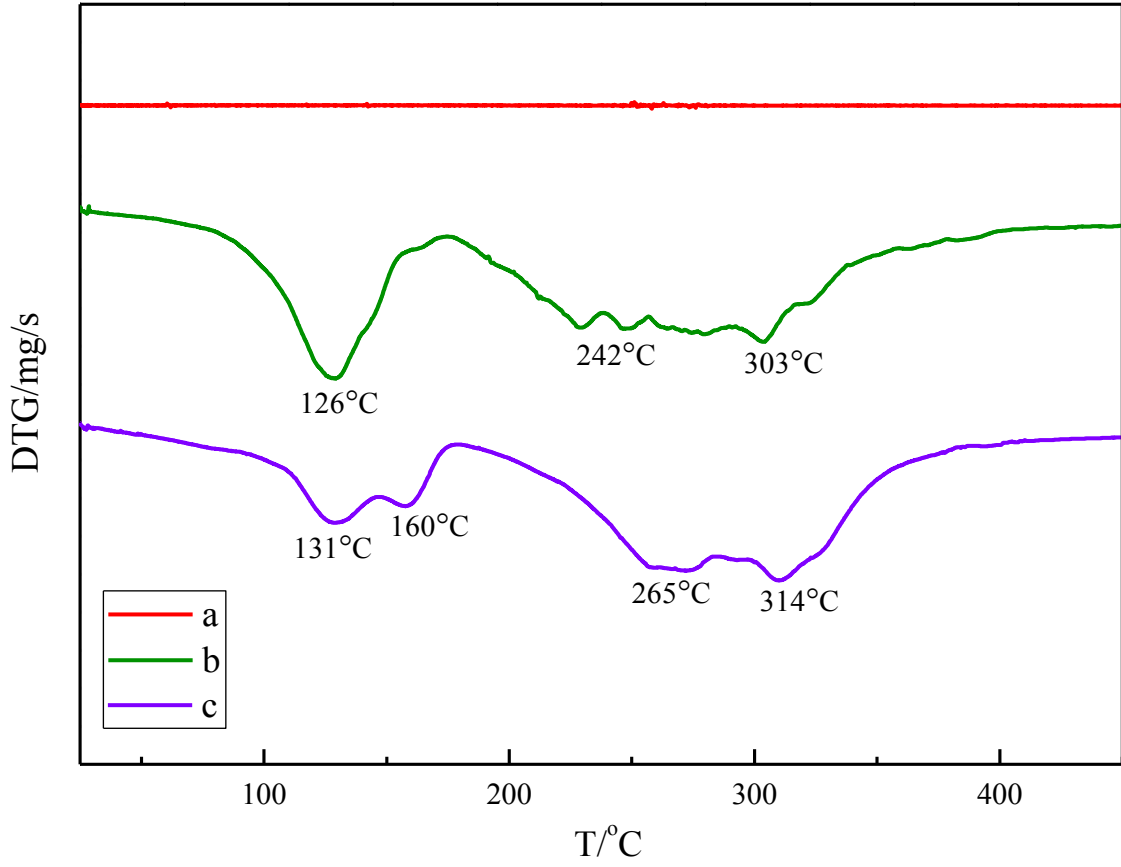
Bir malzemenin ısı ile ayrıştığı ve molekül içinde bağların kırılmasına neden olan bir yöntem olan Termogravimetrik Analiz (TGA), malzemelerin ısıl kararlılığın belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (El-Sayed ve ark., 2011). TGA'nın türevi olan Diferansiyel Termogravimetre (DTG) ile kütle kayıpları daha açık bir şekilde gözlenebilmektedir. Nanokompozit filmlerin ısıl kararlılığı TGA/DTG ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.17 ve 4.18'de, sırasıyla, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, 2-HEC film ve 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA ve DTG eğrileri görülmektedir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, çalışılan sıcaklık aralığında oldukça kararlı bir davranış göstermiş ve 450°C'a kadar ısıtma sonucunda önemli bir kütle kaybı gözlenmemiştir (Şekil 4.17a). 2-HEC film ve 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait TGA/DTG termogramları iki basamaklı bozunma sergilemiştir. 75-100°C aralığında ilk aşamadaki hafif kütle kaybı, numunelerdeki molekül içi ve moleküller arası suyun fiziksel desorpsiyonundan kaynaklanmaktadır (Chen ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2010). 2-HEC filme ait DTG termogramında, ikinci basamak başlangıç bozunma sıcaklığının 200°C civarında olduğu görülmektedir (Şekil 4.18b). 2-HEC filminin maksimum bozunma sıcaklıkları (T<sub>max</sub>) 242 ve

303°C'dur. Literatüre göre 2-HEC, 240-330°C sıcaklık aralığında bozunmaktadır (Trivedi ve ark., 2015). 2-HEC filmi, bu sıcaklık aralığında kütesinin %21,73'ünü kaybetmiştir.

Şekil 4.18c'de görülen 160°C'daki sıcaklık geçişi, OH gruplarının kısmi oksidasyonundan kaynaklı, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkılı polimer zincirlerinin yapısal geçişini temsil etmektedir (Chong, Xiang-Ying ve Dong-Hua, 2013). 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait ilk kütle kaybı, yapıdan CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O buharı gibi kararsız oksijen gruplarının ayrışmasından kaynaklanmaktadır. 200-380°C aralığında gerçekleşen ikinci basamak bozunmalar, nanokompozit malzemedeki daha kararlı oksijen içeren fonksiyonel grupların ayrışmasından kaynaklanmaktadır (Qiu ve ark., 2011; Sohail ve ark., 2017). 2-HEC matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin katılmasıyla, maksimum bozunma sıcaklığının, 303°C'dan 314°C'a olmak üzere 11°C arttığı görülmektedir. Ayrıca çalışılan sıcaklık aralığında 2-HEC filmi, kütesinin %73,43'ünü kaybederken, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkısı ile nanokompozit filmin kütle kaybı azalarak %71,47 olduğu görülmüştür (Çizelge 4.5). Bu sonuçlar, selüloz ve grafen arasındaki etkileşimler sebebiyle selüloz matrisine grafen ilavesinin nanokompozit filminin ısıl kararlılığını artırdığını göstermektedir.



Şekil 4.17. a) HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, b) 2-HEC film ve c) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.



Şekil 4.18. a) HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, b) 2-HEC film ve c) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.

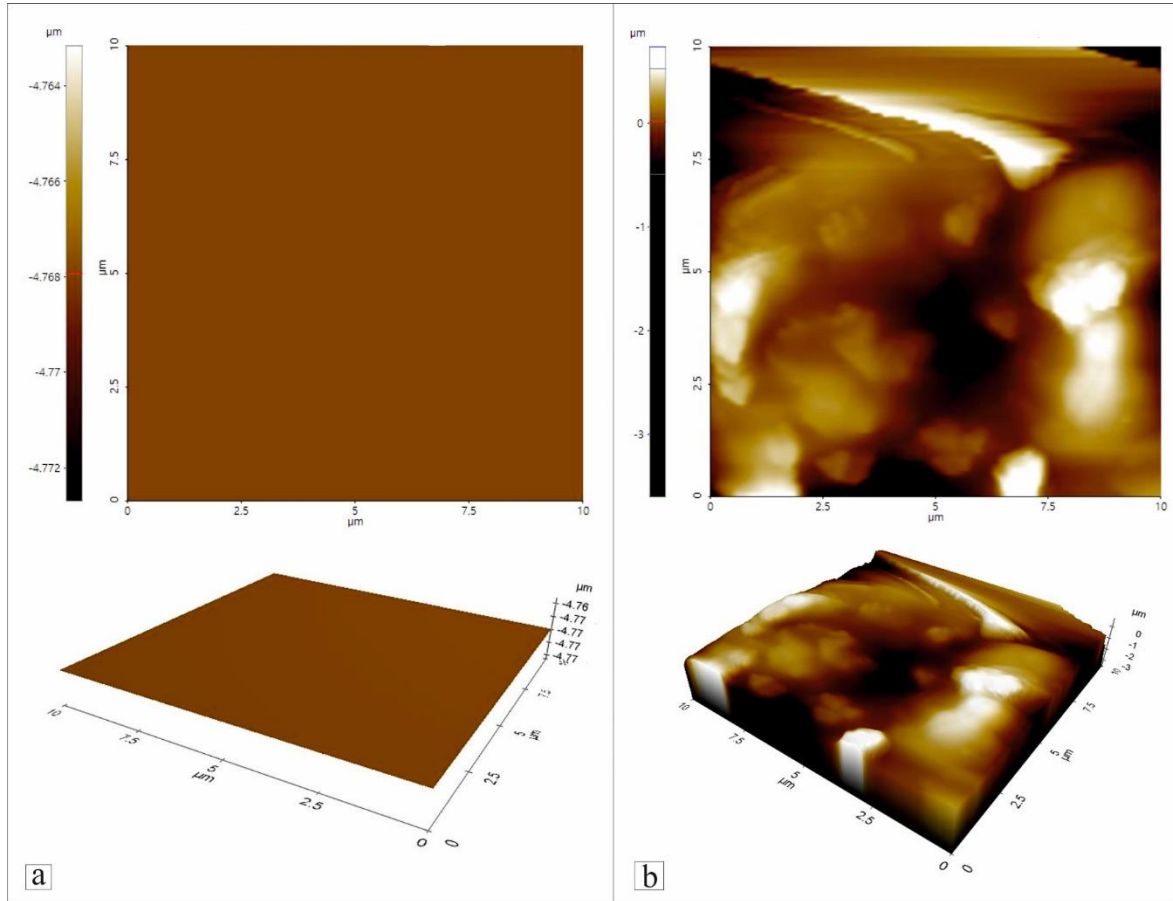
Çizelge 4.5. 2-HEC film ve 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait TGA verileri.

Numune	T <sub>max1</sub>	T <sub>max2</sub>	T <sub>max3</sub>	450°C'da toplam kütle kaybı (%)	450°C'da kalıntı (%)
2-HEC	126	242	303	73,43	26,57
2-HEC/HNO <sub>3</sub> MG	131	265	314	71,47	28,53



#### 4.2.1.6. 2-HEC/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait AFM Sonuçları

Numune yüzeyinin yüksek çözünürlükte ve üç boyutlu görüntülenmesini sağlayan AFM, polimer/grafen kompozit tabakalarını karakterize etmek için kullanılan önemli bir yöntemdir. AFM, yüzey morfolojisi ve buna karşılık gelen yükseklik profili grafiği ile birlikte numunelerin kalınlığı hakkında bilgi vermektedir. Yükseklik görüntüsü veya topografya, kompozit materyalin pürüzlülüğüne genel bir bakış sağlamaktadır (Singh ve ark., 2011; Roşu ve ark., 2017). Elde edilen nanokompozit filmlerin küçük bir alanının (10  $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ) yüzey morfolojisi, ortam koşullarında AFM ile görüntülenmiştir. Şekil 4.19'da, 2-HEC film ve 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 4.19.** a) 2-HEC film ve b) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait iki (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri.

Şekil 4.19a’da homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülen 2-HEC filme ait AFM görüntüsü, karşılaştırma amacıyla verilmiştir. 2-HEC selüloz matrisine grafen ilavesi ile yüzeyde oluşan değişiklik açıkça görülmektedir (Şekil 4.19b). 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen filmi, grafen eklenmesinden sonra nispeten pürüzlü bir yüzeye sahiptir. 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye filminin AFM görüntüsü, muntazam kalınlık ve farklı yanal boyutlara sahip, düzensiz şekilli nano tabakaların varlığını ortaya koymaktadır (Achaby ve ark., 2016).

Polimer matrisindeki nano-dolgu dispersiyonun kalitesi, mekanik, elektriksel, ısı ve diğer özelliklerin geliştirilmesi ile doğrudan ilişkilidir. Bir kompozitin özellikleri, polimer matrisindeki nano-dolgu maddesinin dispersiyonu ve en-boy oranı ile yüzey-hacim oranına da yakından bağlıdır. Tipik düz tabakaların aksine, kompozitlerdeki tabakalar buruşmuş ve yer yer katlanmıştır (Stankovich ve ark., 2006).

Topografyanın bir malzemenin kütleli özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün değerlendirilmesi için ortalama yüzey pürüzlülüğü ( $R_a$ ) ve ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü ( $R_q$ ) en önemli iki parametredir. 2-HEC selüloz matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilave edilmesiyle  $R_a$  ve  $R_q$  değerleri belirgin şekilde artmıştır (Çizelge 4.6) (Abdulkhani ve ark., 2016). AFM sonuçları, selüloz matrisinde grafen nanopartiküllerin varlığını doğrulamaktadır.

**Çizelge 4.6.** 2-HEC film ve 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait AFM verileri.

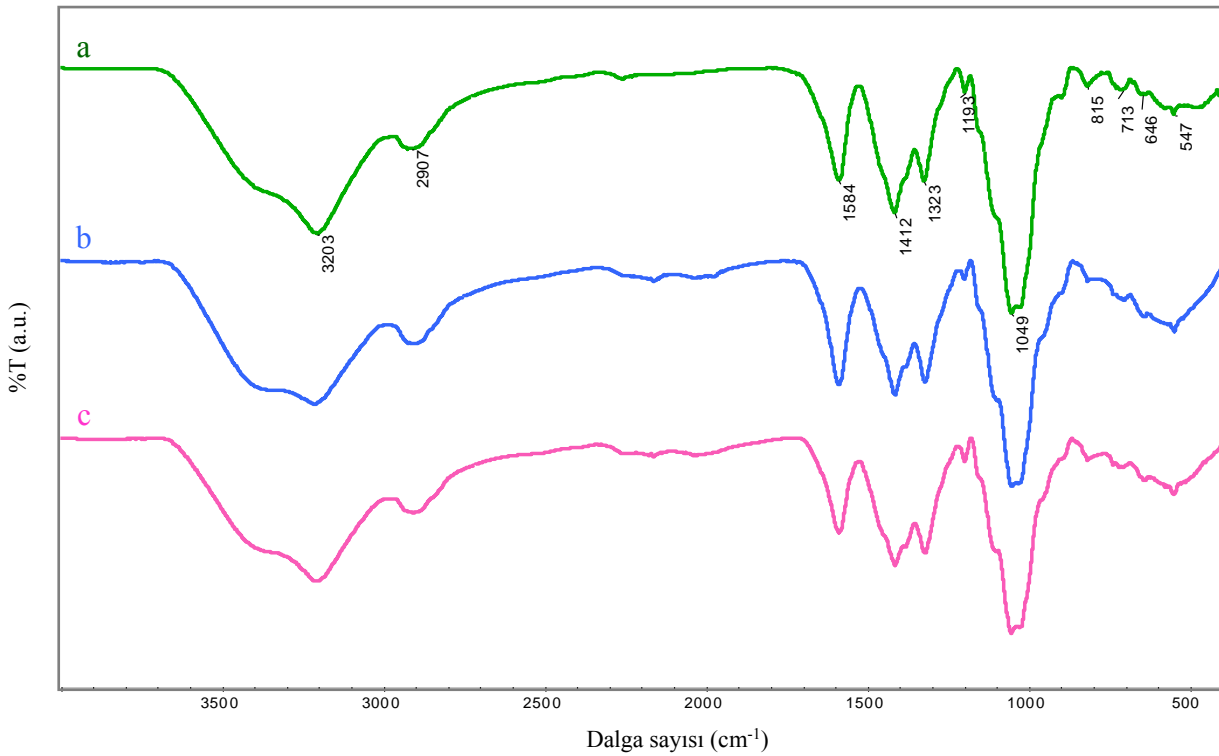
Numune	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)
2-HEC	0	0
2-HEC/HNO <sub>3</sub> MG	63	92

#### 4.2.2. Na-CMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar

Na-CMC film ve Na-CMC/HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR, XRD, SEM, Raman, TGA ve AFM karakterizasyon sonuçları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

#### 4.2.2.1. Na-CMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları

Şekil 4.20’de, Na-CMC film, Na-CMC/HCl modifiye grafen ve Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bütün spektrumlarda, 3203 cm<sup>-1</sup> civarında görülen geniş band, yüksek oranda, selülozun hidroksil grubu gerilme titreşimlerine aittir. Na-CMC filminin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.20a), 1584 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki absorpsiyon bandı, karboksilat iyonu (COO<sup>-</sup>) gerilme titreşimlerini göstermektedir. 2907 cm<sup>-1</sup> –CH<sub>2</sub> grubunun alifatik C–H gerilme, 1412 cm<sup>-1</sup> –CH<sub>2</sub> makaslama ve 1323 cm<sup>-1</sup> ise O–H grubu eğilme titreşimlerini temsil etmektedir. 1049 cm<sup>-1</sup>’deki şiddetli pik, piranoz halkasının varlığını temsil eden >CH–O–CH<sub>2</sub> eter grubu gerilme titreşimlerini göstermektedir (Liu ve ark., 2016).



**Şekil 4.20.** a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HCl modifiye grafen ve c) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.

Na-CMC filmi ve Na-CMC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları oldukça benzerdir. Selüloz yapısına ilave edilen modifiye grafenin nispeten düşük derişimde olması sebebiyle nanokompozit filmlerde grafene ait titreşim bandları tam olarak görülmemektedir. Ayrıca elde edilen modifiye grafenin yapısında, nispeten daha az sayıda oksijen esaslı fonksiyonel grubun olması sebebiyle bu grupların varlıkları yüksek

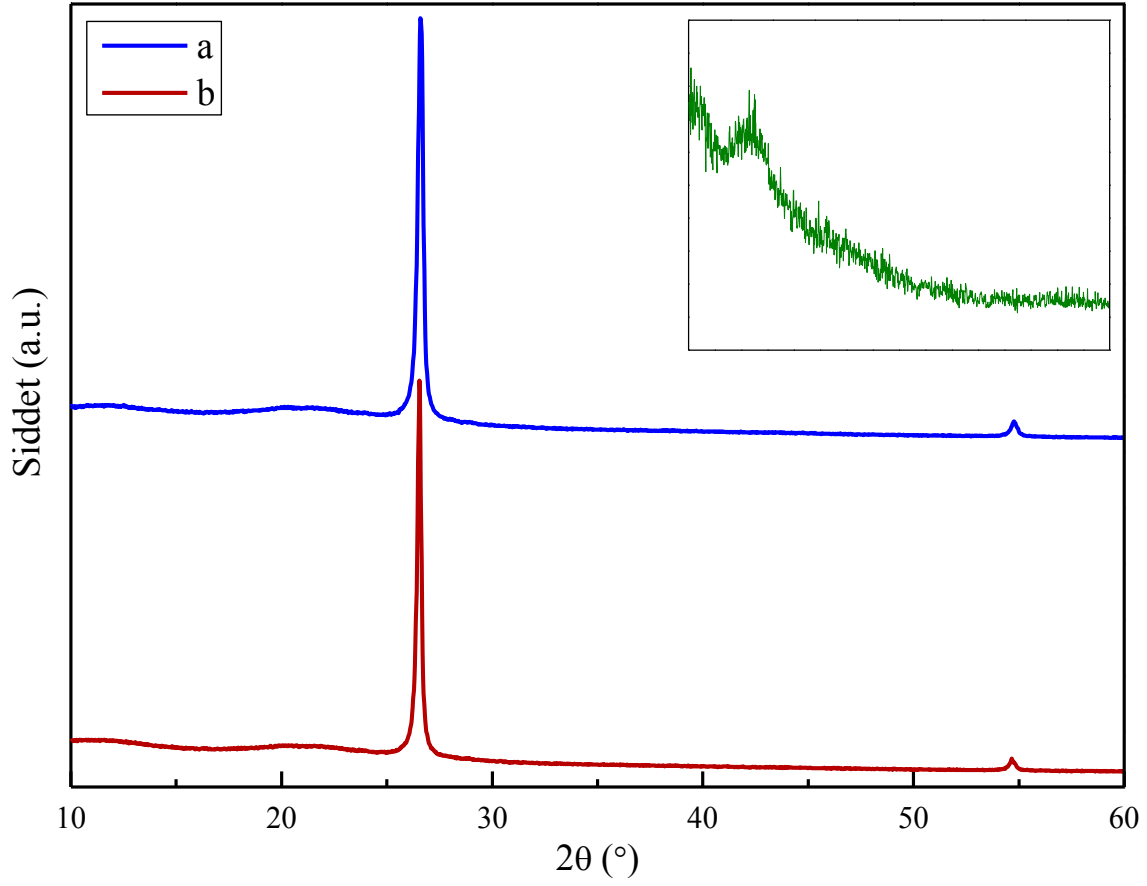
oranda selülozik yapıya aittir. Fakat selüloz yapısına, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilave edilmesiyle elde edilen FT-IR spektrum bandlarında az da olsa değişiklikler gözlenmiştir (Şekil 4.20c). HNO<sub>3</sub> modifikasyonu sayesinde grafen düzlemin kenarlarında oluşturulan hidroksil grupları katkısıyla, 3200 cm<sup>-1</sup> civarındaki –OH gerilme titreşim bandının hafifçe yayvanlaştığı görülmektedir. FT-IR verileri, grafen ve Na-CMC'nin bir karışım oluşturduğunu göstermektedir. Grafenin Na-CMC matrisinde moleküler seviyede dağılımı, grafen ve Na-CMC matrisi arasındaki ara yüzey bağlanma etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Layek, Kundu ve Nandi, 2013; Zhang ve ark., 2014).

#### **4.2.2.2. Na-CMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları**

Şekil 4.21'de Na-CMC/HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları verilmiştir. Na-CMC, 2θ=23°'de yarı kristalin yapısını gösteren geniş bir kırınım piki sergilemektedir. Na-CMC'nin geniş kırınım piki, selüloz yapısındaki kristalin bölge boyutlarının çok küçük olduğunu ve yüksek oranda amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 4.21-Eklenti). Her iki spektrumda da 2θ=26,60° civarında, grafenin kristal yapısını gösteren şiddetli kırınım piki görülmektedir. Selüloz matrisine asit modifiye grafen ilavesi ile yayvan selüloz piki genişlemiş ve şiddeti azalmıştır. Na-CMC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlerde, grafenin 2θ kırınım piki şiddetinin arttığı görülmektedir. Na-CMC/HCl modifiye grafen nanokompozit filme ait XRD spektrumuna kıyasla, Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin grafene ait 2θ kırınım piki şiddeti bir miktar azalmıştır (Çizelge 4.7). Bu değişikliğin, HNO<sub>3</sub> modifikasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Modifikasyon sonucunda, grafenin örgü yapısında oksijen içeren fonksiyonel grupların (hidroksil) oluşması, tabakalar arası mesafenin artmasına neden olmuştur.

Grafen, selüloz matrisi boyunca dağılmış olduğundan, Na-CMC ile grafen arasındaki güçlü çekim kuvveti sebebiyle grafen, Na-CMC tabakaları arasına girmektedir. Bu durum, Na-CMC örgüsünün daha sıkı bir yapı haline gelmesine sebep olmaktadır. Na-CMC'ye ait XRD grafiği ile karşılaştırıldığında gözlenen değişiklikler, asit modifiye grafenin Na-CMC yapısına eklendiğini göstermektedir. Genel olarak, yapıya grafen ilavesiyle Na-CMC'nin pik şiddetindeki azalma, grafenin varlığı ile birlikte yarı kristalin yapının değiştiğini, yani grafenin yapıya katıldığını göstermektedir. Bununla birlikte, nanokompozit filmlere ait XRD spektrumlarındaki her iki malzemenin karakteristik piklerinin varlığı, selüloz ve grafen

arasında fiziksel etkileşimlerin olduğu (blend) düşünülmektedir (Han ve ark., 2011; Layek, Kundu ve Nandi, 2013; Yadav, Rhee ve Park, 2014).



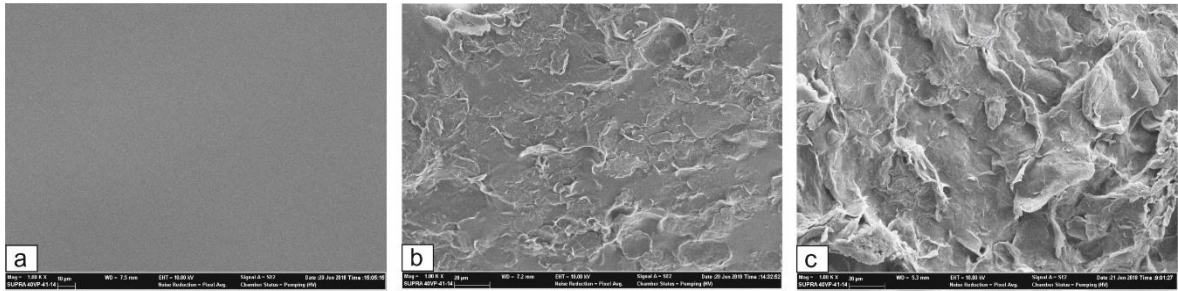
**Şekil 4.21.** a) Na-CMC/HCl modifiye grafen ve b) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumu (Eklenti: Na-CMC filme ait XRD spektrumu).

**Çizelge 4.7.** Grafen ve Na-CMC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.

Numune	2θ (°)	Yükseklik [cts]	d-mesafesi [Å]
Grafen	26,5711	38783	3,3548
Na-CMC/HCl MG	26,6434	51271	3,3458
Na-CMC/HNO <sub>3</sub> MG	26,5515	50318	3,3572

#### 4.2.2.3. Na-CMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları

Na-CMC filminin sahip olduğu pürüzsüz yüzey morfolojisi (Şekil 4.22a), Na-CMC matrisinde grafenin homojen bir dağılımını ortaya koymaktadır (Han ve ark., 2011). Na-CMC/asit modifiye grafen filmlerin iç yapısının grafene göre daha yoğun olduğu görülmektedir. Muhtemelen, grafen ve Na-CMC arasındaki adezyon kuvvetleri etkileşimi, iyi bir dispersiyona yol açmakta ve ara yüzey yapışmasını geliştirmektedir (Layek, Kundi ve Nandi, 2013).

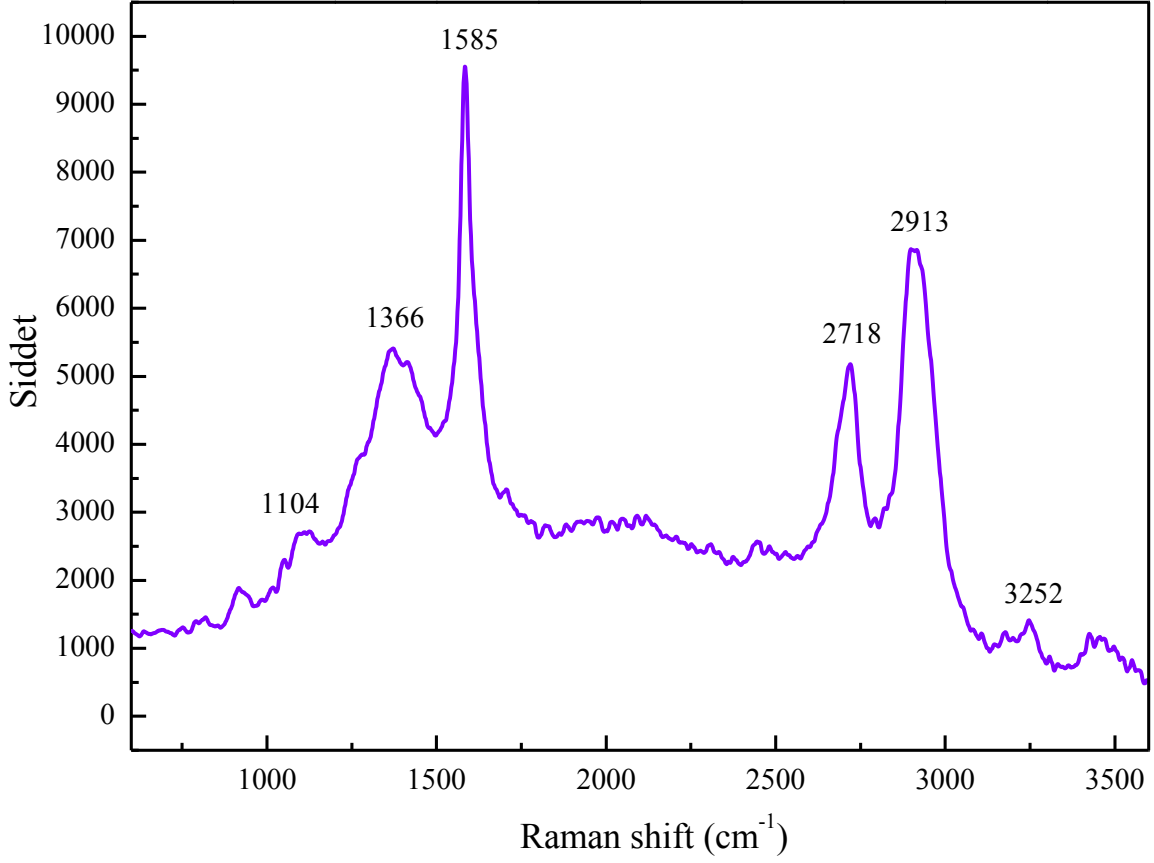


Şekil 4.22. a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HCl modifiye grafen nanokompozit film ve c) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri.

SEM sonuçlarından, HNO<sub>3</sub> modifiye edilmiş grafen katkılı Na-CMC filmleri üzerinde, kenarları daha kıvrımlı bir tabakalaşma ve buruşuk yüzey morfoloji elde edilmiştir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve Na-CMC matrisi arasındaki ara yüzey etkileşimlerinin geliştiği görülmektedir (Şekil 4.22c).

#### 4.2.2.4. Na-CMC/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Raman Sonuçları

Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin Raman spektrumunda tipik grafen bandları ve selülozik yapıya ait titreşimler açıkça görülmektedir (Şekil 4.23). Orijinal grafene kıyasla, nanokompozit film yapısındaki grafenin düzensiz bölgelere sahip olduğunu gösteren 1366 cm<sup>-1</sup>'de belirgin bir D-bandı spektrumda mevcuttur. Grafenin sp<sup>2</sup> hibritleşmesi yapan karbon atomları hakkında bilgi veren G-bandı, 1585 cm<sup>-1</sup> ve 2D-bandı ise 2718 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında görülmektedir.



**Şekil 4.23.** Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait Raman spektrumu.

Çizelge 4.8’de Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait Raman analiz sonuçları görülmektedir. Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmi için I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı 0,55 ve grafene kıyasla oldukça küçük olduğu görülen ortalama düzlem içi kristalit boyutu 35 nm’dir. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranının artması ve dolayısıyla kristalit boyutunun küçülmesi, polimer ve modifiye grafen arasında iyi bir etkileşimin olduğunu göstermektedir. Ayrıca, nanokompozit filme ait spektrumda D ve 2D-band pozisyonları da değişmektedir. Yapısal modifikasyon, polimer ile grafen arasındaki etkileşimin gelişmesine katkı sağlamaktadır. Raman spektrumunda, 1104, 2913, 3252 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında görülen diğer belirgin pikler, FT-IR sonuçları ile uyumlu olarak Na-CMC selüloz yapısına aittir. Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait Raman spektrumunda gözlenen band şiddet ve pozisyon değişiklikleri, selüloz matrisinde grafenin varlığını doğrulamaktadır.

**Çizelge 4.8.** Orijinal grafen ve Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait Raman verileri.

Numune	D-bandı (cm <sup>-1</sup> )	G-bandı (cm <sup>-1</sup> )	2D-bandı (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>	L <sub>a</sub> (nm)
Grafen	1343	1576	2710	0,08	0,40	240
HNO <sub>3</sub> MG	1355	1584	2729	0,28	0,47	68
Na-CMC/HNO <sub>3</sub> MG	1366	1585	2718	0,55	0,53	35

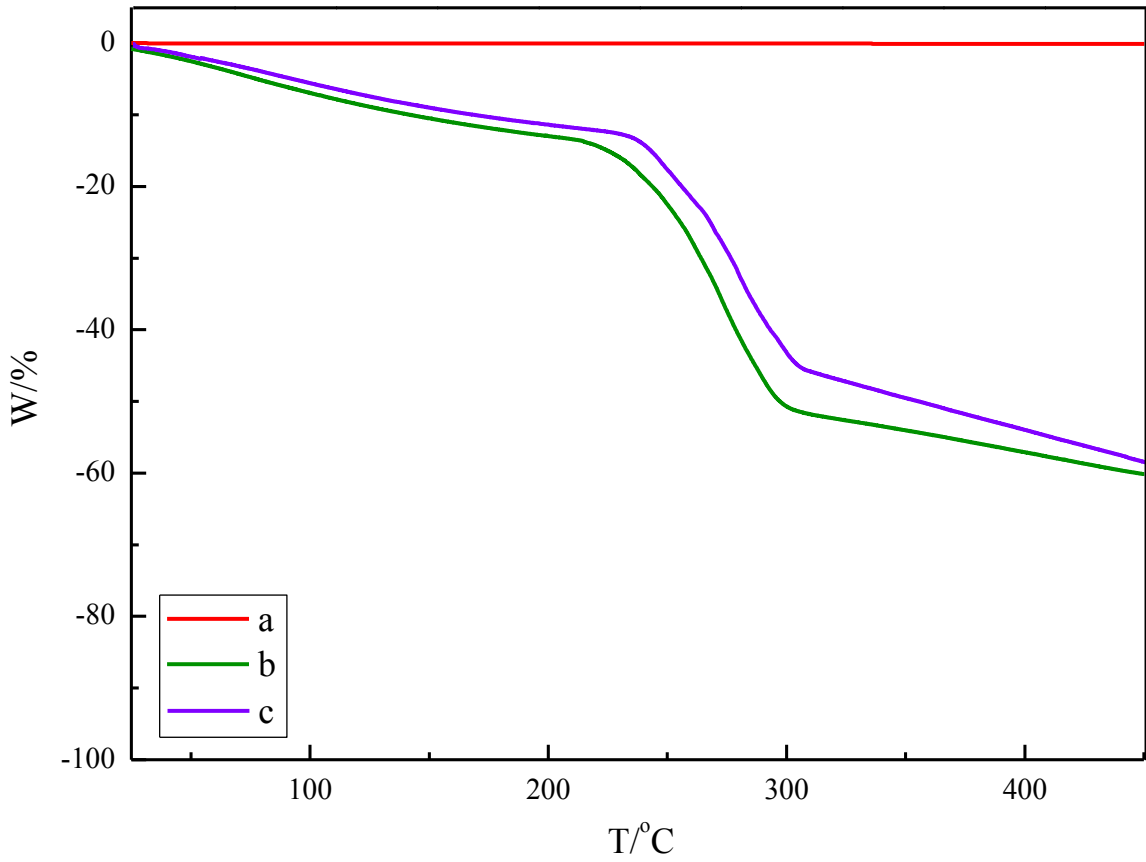
#### 4.2.2.5. Na-CMC/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları

Orijinal grafen, Na-CMC film ve Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait sıcaklığın fonksiyonu olarak kütle kaybını gösteren TGA ve DTG eğrileri sırasıyla, Şekil 4.24 ve 4.25'te görülmektedir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, 25-450°C sıcaklık aralığında mükemmel bir ısı kararlılık sergilemiştir (Şekil 4.24a). Na-CMC ve nanokompozit filmi, iki basamaklı bozunma sergilemektedir. Yaklaşık 100°C'un altındaki sıcaklıklarda gözlenen kütle azalması, numunelerde adsorbe edilen nemin varlığına bağlıdır (Naboka, Yim ve Abu-Lebdeh, 2016). Genel olarak, 204-318°C sıcaklık aralığında ikinci basamak bozunmalar gözlenmiştir (Şekil 4.24b-c). Başlıca kütle kaybının gözlendiği bu sıcaklık aralığında, glikozidik halkalarının bozulması, Na-CMC zincirindeki C–O–C bağlarının kırılması, polimerik omurgadan CO<sub>2</sub> çıkması (karboksilat grubunun dekarboksilasyonu) ve katmanlar arasındaki suyun uzaklaştırılmasına bağlı olarak önemli bir kütle kaybı gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, bu sıcaklık aralığı Na-CMC'nin yapısal bozunmasına karşılık gelmektedir. Literatürde Na-CMC filmin başlangıç bozunma sıcaklığı 236°C'dir (Biswal ve Singh, 2004; Layek, Kundu ve Nandi, 2013; Haldorai ve Shim, 2014). Sıcaklık artışı ile kütle kaybı artmaktadır. Na-CMC'nin maksimum bozunma sıcaklığı 274°C'dur (Şekil b). 300°C'un üzerindeki kütle kaybı, numunelerdeki daha kararlı oksijen içeren fonksiyonel grupların ayrışmasından kaynaklanmaktadır (Abdulkhani ve ark., 2016).

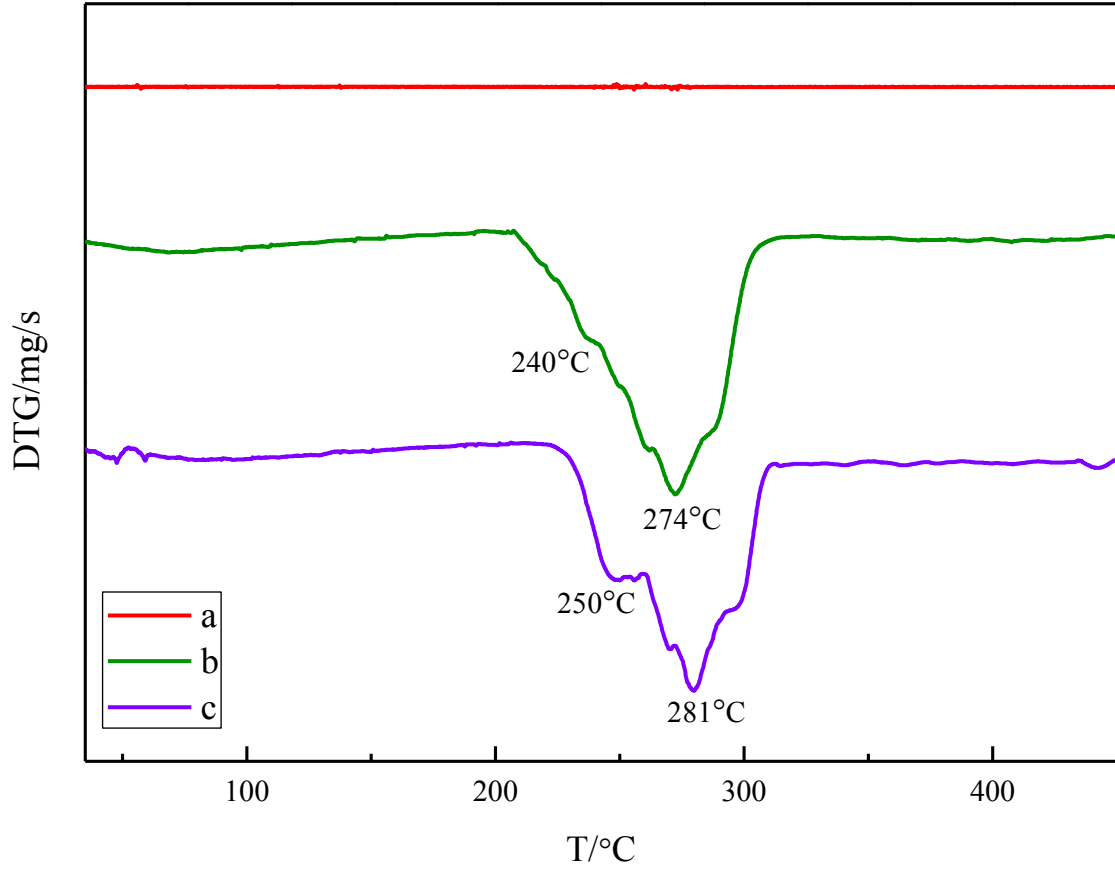
Na-CMC selüloz matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesi sonucunda, nanokompozit filmin başlangıç bozunma sıcaklığının arttığı görülmektedir. Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmi yaklaşık 221°C başlangıç bozunma sıcaklığına sahiptir. Benzer şekilde, nanokompozit filminin maksimum bozunma sıcaklığı 281°C'dir ve bu değer Na-CMC



filmininkine kıyasla yaklaşık 7°C artmıştır. Na-CMC filminin toplam kütle kaybı %60,6'dır. Selüloz matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesi ile kütle kaybının hafifçe azaldığı görülmüştür (%59,82) (Çizelge 4.9). Selüloz ve grafen tabakaları arasındaki gelişmiş van der Waals kuvvetleri, Na-CMC ve grafen yüzeyi arasındaki arayüzlerde polimer segmentlerinin hareketliliğini kısıtlamaktadır. Bu durum, Na-CMC nanokompozit filminin ısıl kararlılığının gelişmesinde grafenin önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bu nedenle Na-CMC filme kıyasla Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmi, daha yüksek ısıl kararlılık göstermektedir.



**Şekil 4.24.** a) HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, b) Na-CMC film ve c) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.



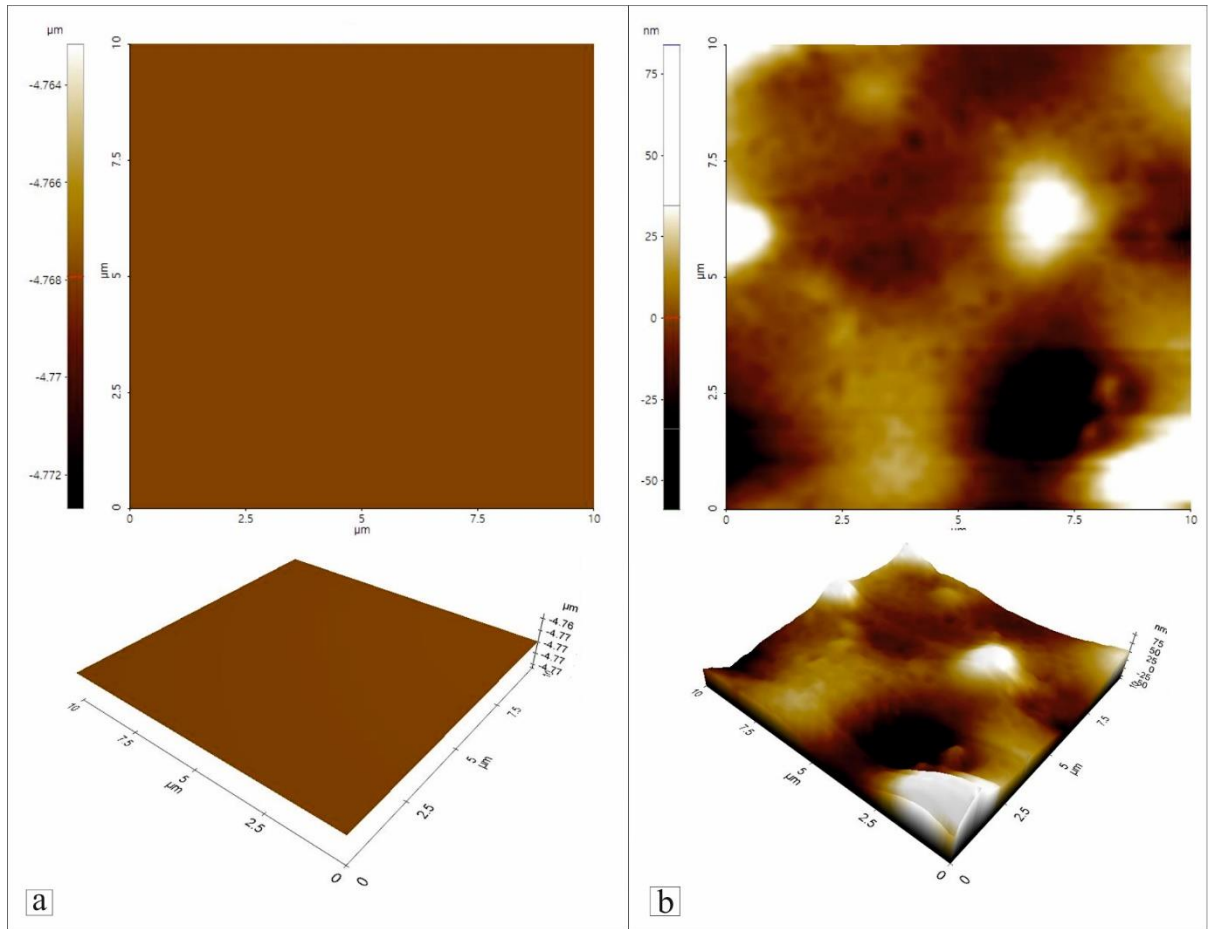
**Şekil 4.25.** a) HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, b) Na-CMC film ve c) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.

**Çizelge 4.9.** Na-CMC film ve Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait TGA verileri.

Numune	T <sub>max1</sub>	T <sub>max2</sub>	450°C'da toplam kütle kaybı (%)	450°C'da kalıntı (%)
Na-CMC	240	274	60,60	39,40
Na-CMC/HNO <sub>3</sub> MG	250	281	59,82	40,18

#### 4.2.2.6. Na-CMC/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait AFM Sonuçları

Şekil 4.26a'da Na-CMC filme ait AFM görüntüsünde, selüloz yüzeyinin oldukça homojen ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Buna karşılık Şekil 4.26b'de verilen Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait AFM görüntüsü selüloz filme kıyasla, polimerik matrise grafenin katkılanmasıyla yüzey pürüzlülüğünün bir miktar arttığını göstermektedir (Şekil 4.26b). Bu pürüzlülük, polimerik matristeki katlanmış HNO<sub>3</sub> modifiye grafen tabakalarının varlığından kaynaklanmaktadır (Moraes ve ark., 2015).



**Şekil 4.26.** a) Na-CMC film ve b) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait iki (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri.

Çizelge 4.10'da, selüloz matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilave edilmesiyle R<sub>a</sub> ve R<sub>q</sub> değerlerinin arttığı görülmektedir. Elde edilen AFM verilerinden, selüloz matrisine grafenin dahil edilmesinin, homojenliği fazla etkilemeksizin Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin yüzeyine hafifçe pürüzlülük kazandırdığı düşünülmektedir.

**Çizelge 4.10.** Na-CMC film ve Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait AFM verileri.

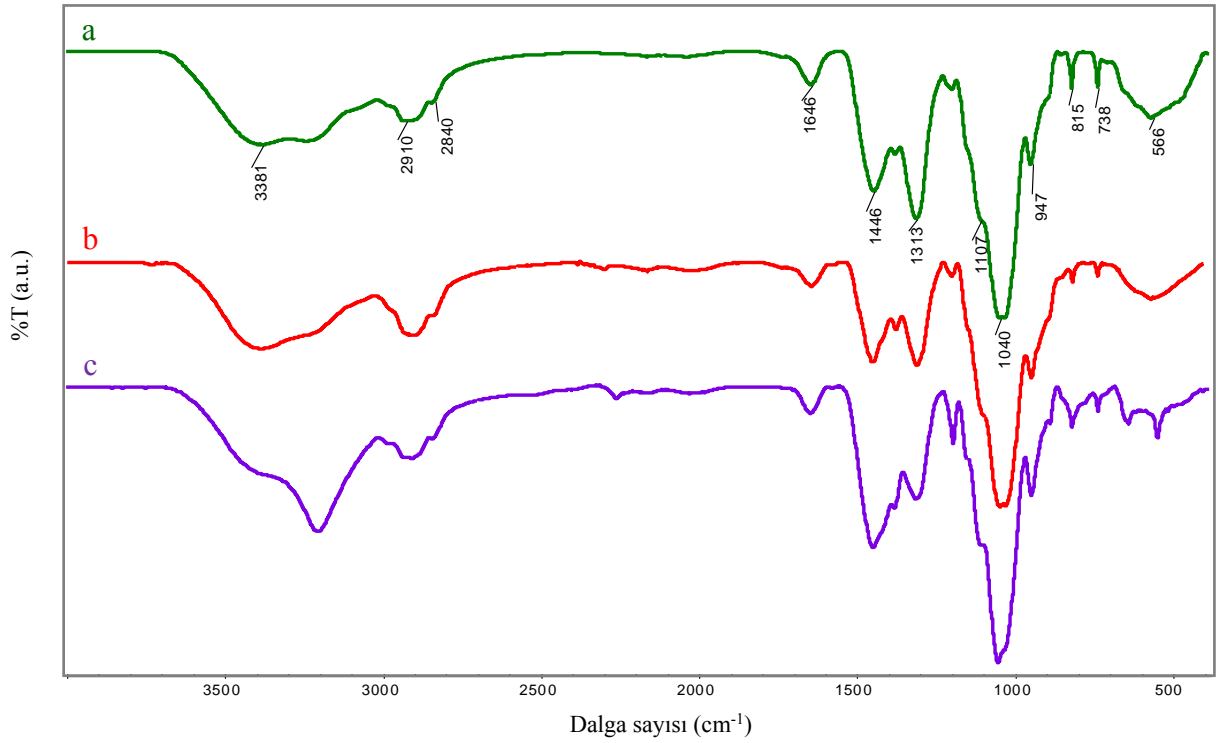
Numune	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>q</sub> (nm)
Na-CMC	0	0
Na-CMC/HNO <sub>3</sub> MG	15	21

#### 4.2.3. HPMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar

HPMC film ve HPMC/HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR, XRD, SEM ve TGA karakterizasyon sonuçları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

##### 4.2.3.1. HPMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları

Şekil 4.27’de, HPMC film, HPMC/HCl modifiye grafen ve HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları verilmiştir. HPMC'nin FT-IR spektrumunda gözlenen bandların birçoğu, 1200-600 cm<sup>-1</sup> arasındaki dalga sayılarını kapsayan parmak izi bölgesinde ortaya çıkmıştır (Şekil 4.27a).



**Şekil 4.27.** a) HPMC film, b) HPMC/HCl modifiye grafen ve c) HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.

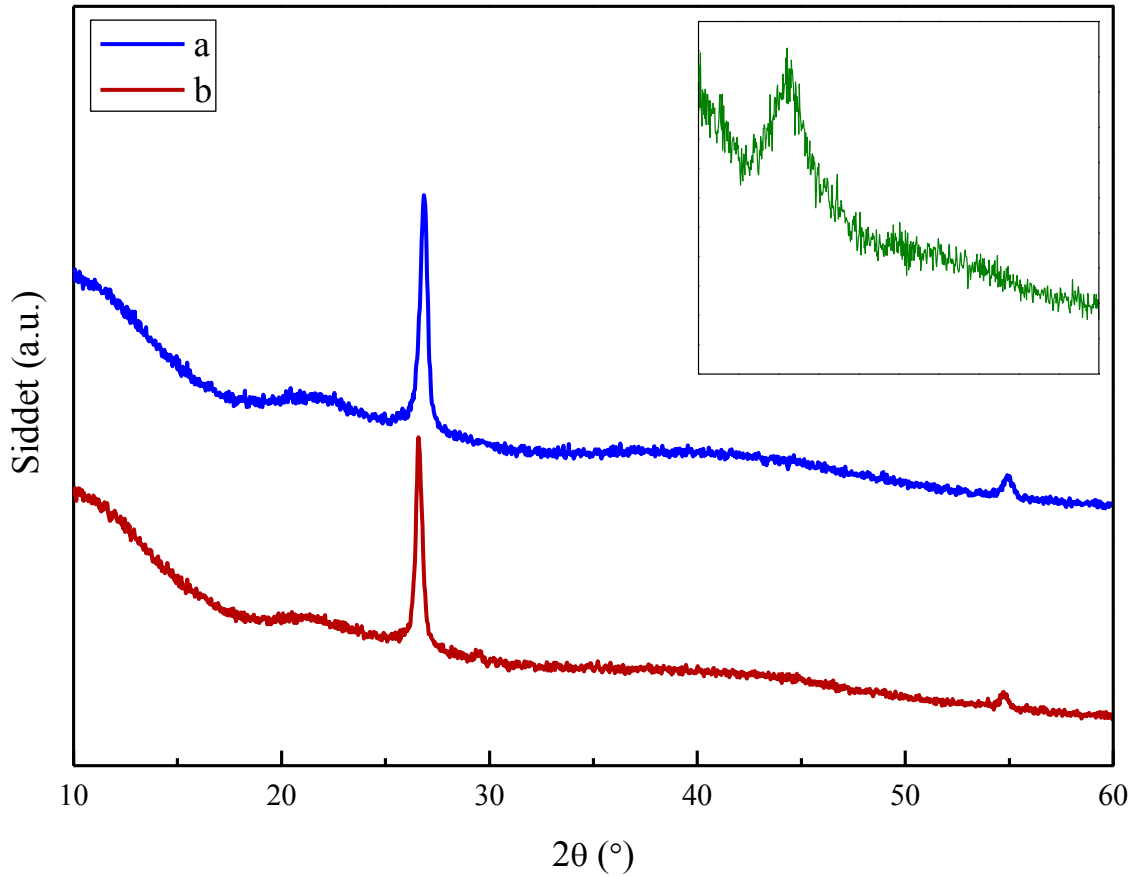
1040  $\text{cm}^{-1}$ 'de meydana gelen spektrumdaki en yoğun pik, C–O–C eter grubu düzlem dışı titreşimlerini temsil etmektedir. 950  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik eter grubu düzlem içi titreşimleri temsil etmekte ve 1040  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandtan daha zayıf bir band olarak ortaya çıkmaktadır. Selüloz polimeri, halka yapısında bir eter bağı ve komşu glikoz molekülleri arasında bir başka eter bağı içeren glikoz moleküllerine sahiptir (Teegarden, 2004; Akinosho, Hawkins ve Wicker, 2013). Birincil ve ikincil alkollerini temsil eden bandlar, selüloz omurgasındaki glikoz halkaları üzerinde yer almaktadır. Literatüre göre birincil alkol yapısının C–O bağı 1313  $\text{cm}^{-1}$ , ikincil alkol yapısındaki ise 1150-1075  $\text{cm}^{-1}$ 'de absorpsiyon sergilemektedir (Langkilde ve Svantesson, 1995; Coates, 2006). HPMC'nin FT-IR spektrumunda 1107  $\text{cm}^{-1}$ 'deki hafif bir omuz yapıdaki ikincil alkol grubuna ve 1313  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise birincil alkol grubuna aittir (Şekil 4.27b ve 4.27c). 2910  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik, metil ve hidroksipropil grubu simetrik C–H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1646  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band, altı üyeli halkalı yapının C–O gerilme titreşimlerine aittir. 3381  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş absorpsiyon bandı hidroksil grubu gerilme, 1446  $\text{cm}^{-1}$  –CH<sub>2</sub> grubu makaslama ve 1040  $\text{cm}^{-1}$  eter grubu C–O–C gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon bandlarını göstermektedir (Ghosh ve ark., 2014).

HPMC selüloz matrisine HCl modifiye grafen eklenmesi yapıya yeni bir absorpsiyon piki katmamıştır (Şekil 4.27b). HPMC matrisine grafen ilave edilmesiyle 2910  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C–H gerilme titreşimlerini temsil eden band hafifçe genişlemiştir. HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit film spektrumunda, 3381  $\text{cm}^{-1}$ 'deki hidroksil grubu absorpsiyon bandının genişlediği ve 1446  $\text{cm}^{-1}$ 'deki –CH<sub>2</sub> makaslama bandının keskinleştiği görülmektedir (Şekil 4.27c). FT-IR spektrumları, HPMC ve grafen arasında karışabilirliği gösteren, hem grafen hem de HPMC'ye ait absorpsiyon bandlarını göstermektedir.

#### **4.2.3.2. HPMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları**

Şekil 4.28'de HPMC/HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları verilmiştir. Şekil 4.28-Eklenti'de görülen  $2\theta=21^\circ$ 'deki geniş pik, HPMC'nin yüksek oranda amorf yapıya sahip bir polimer olduğunu göstermektedir (Deshmukh ve ark., 2016). HPMC matrisine HCl modifiye grafenin katılmasıyla 3,32 Å d-mesafesi ile  $2\theta=26,83^\circ$ 'de grafenin kristal yapısına ait kırınım piki görülmektedir (Şekil 4.28a). HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin XRD spektrumunda,  $26,57^\circ$ 'deki pik, grafenin  $2\theta$  pikidir ve d-mesafesi 3,35 Å olarak hafifçe artmıştır (Şekil 4.28b). Bununla birlikte HPMC/HCl modifiye grafen nanokompozit filminin XRD spektrumu ile karşılaştırıldığında, HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminde grafenin  $2\theta$

kırınım pikinin şiddeti de düşmüştür (Çizelge 4.11). Bu durum, HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile grafen tabakaları arasına –OH gruplarının girmesi ve tabakalar arası mesafenin nispeten artması ile açıklanmaktadır. Tüm spektrumlarda görülen yaklaşık 54°'de düşük şiddetteki pik, grafenin (101) düzlemine ait kırınım pikidir (Hu ve ark., 2017). Selüloz yapısına asit modifiye grafen ilavesiyle HPMC'nin pik şiddetindeki azalma, grafenin varlığı ile birlikte amorf yapının değiştiğini ve grafenin yapıya katıldığını göstermektedir. Nanokompozit filmlere ait XRD spektrumlarındaki her iki malzemenin karakteristik piklerinin varlığı, selüloz ve grafen arasında fiziksel etkileşimlerin olduğu göstermektedir.



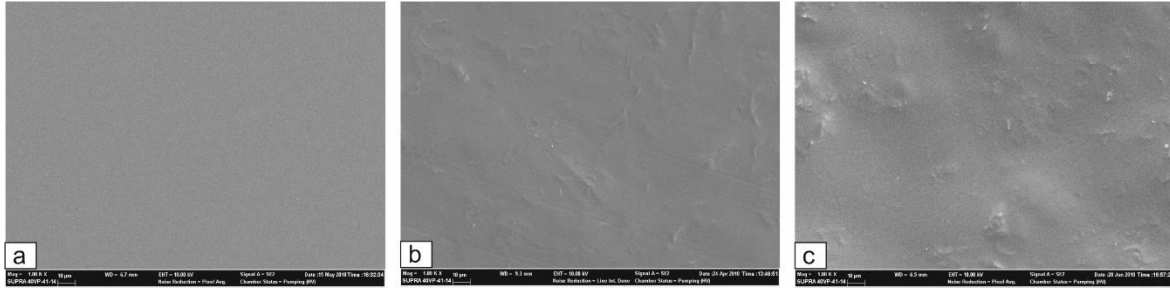
**Şekil 4.28.** a) HPMC/HCl modifiye grafen ve b) HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumu (Eklenti: HPMC filme ait XRD spektrumu).

**Çizelge 4.11.** Grafen ve HPMC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.

Numune	2θ (°)	Yükseklik [cts]	d-mesafesi [Å]
Grafen	26,5711	38783	3,3548
HPMC/HCl MG	26,8270	3296	3,3233
HPMC/HNO <sub>3</sub> MG	26,5748	2984	3,3543

#### 4.2.3.3. HPMC/Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları

Şekil 4.29’da HPMC film ve HPMC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. HPMC filminin, pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.29a).



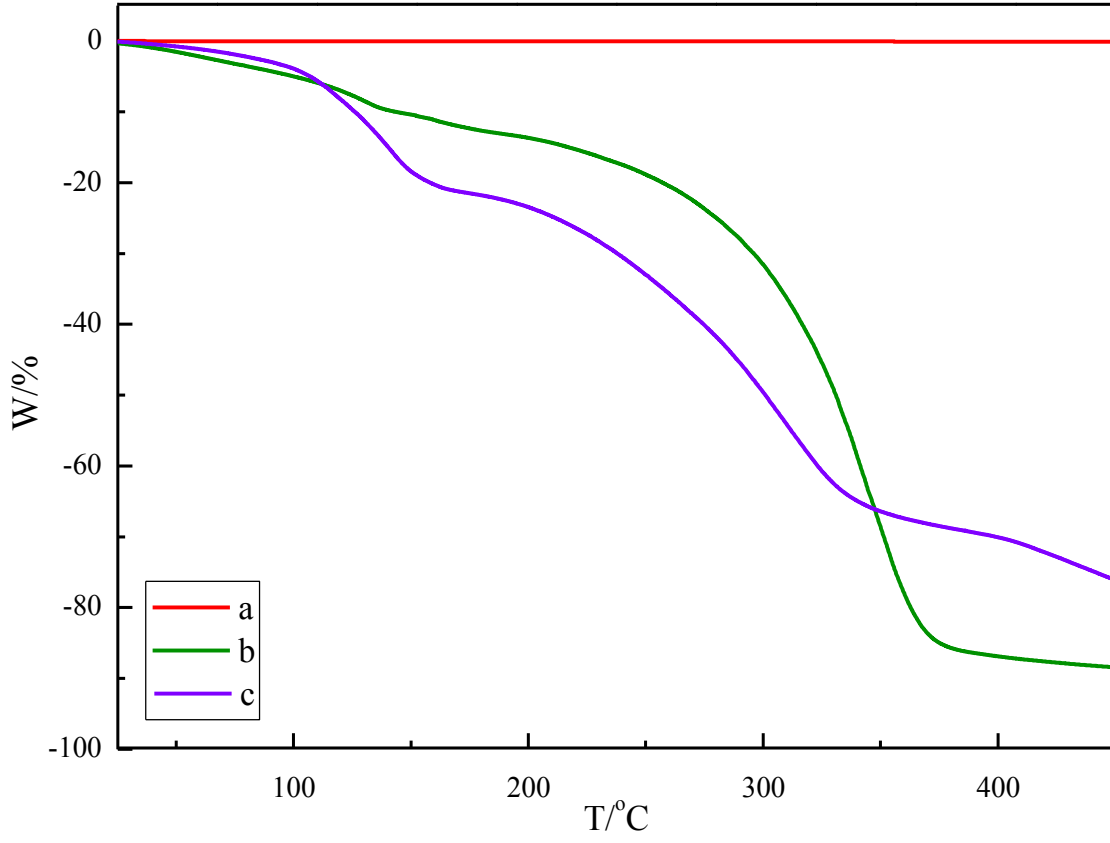
**Şekil 4.29.** a) HPMC film, b) HPMC/HCl modifiye grafen nanokompozit film ve c) HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri.

HPMC/HCl modifiye grafen nanokompozit filmi, HPMC filme oldukça benzeyen, pürüzsüz bir yüzey morfolojisi ortaya koymaktadır, dolayısıyla grafenin dalgalı ve buruşuk yapısı nanokompozit filmlerin SEM görüntülerinde görülmemektedir. HPMC’nin yapısındaki hidroksipropil ve metil grupları gibi hacimli grupların varlığı sebebiyle, selüloz matrisine ilave edilen grafen miktarının morfoloji izlenmesine yeterli gelmediği ve bu hacimli grupların grafenin karakteristik, dalgalı ve buruşuk morfolojisini sergilemesine engel olduğu düşünülmektedir (Ghosh ve ark., 2014) (Şekil 4.29b). HNO<sub>3</sub> modifiye edilmiş grafen ile hazırlanmış HPMC/grafen nanokompozit filminin yüzeyinde çok az değişme gözlenmesiyle birlikte, elde edilen nanokompozit filminin, selüloz yapısına benzer, homojen ve pürüzsüz yüzeyinin korunduğu görülmektedir.

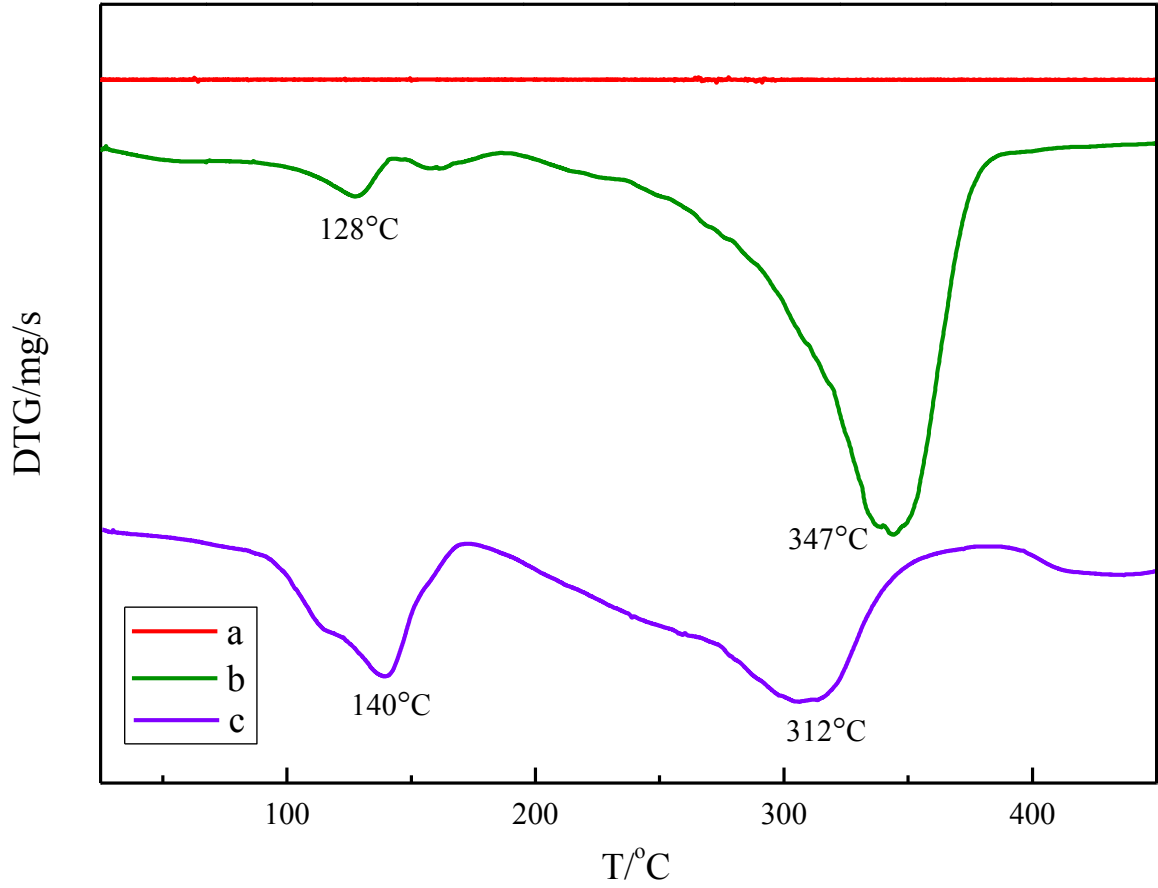
#### 4.2.3.4. HPMC/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları

Şekil 4.30, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, HPMC film ve HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait ısı bozunmaları ve Şekil 4.31, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütle kaybının birinci dereceden türev eğrilerini (DTG) göstermektedir. Grafene ait TGA/DTG eğrilerinde, çalışılan sıcaklık aralıklarında, neredeyse hiçbir değişiklik olmaması grafenin ısı olarak oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. 70-110°C sıcaklık aralığındaki ilk kütle kaybı, HPMC'nin yapısında bulunan hidrofilik grupların yüksek su tutma kapasitesi nedeniyle, numunelerde adsorbe edilen nemi göstermektedir. HPMC'nin yapısal ayrışmasına, yani selüloz eterin bozunmasına karşılık gelen ikinci ve esas kütle kayıpları, yaklaşık 200-400°C sıcaklık aralığında gözlenmiştir. Literatüre göre HPMC'nin ısı karakteristiği incelenerek, 200°C'da yapıda piroliz meydana geldiği görülmüştür (Lim ve ark., 2009). HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkılı nanokompozit filmi için üç basamaklı bozunma eğrisi Şekil 4.31c'de görülmektedir. 70-170°C aralığındaki %21,4 civarındaki ilk kütle kaybı, nanokompozit film yapısından kararsız oksijen fonksiyonel grupların ve adsorbe edilen nemin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. 170-384°C, %46,27'lik esas kütle kaybının gerçekleştiği maksimum bozunma sıcaklık aralığıdır. Bu sıcaklıktan sonra sıcaklık artışı ile kütle kaybı hızı azalmaktadır (%11,06). Çalışılan sıcaklık aralığında nanokompozit filmi için toplam kütle kaybının (%79,31) selüloz filminin kütle kaybından (%88,75) daha az olduğu görülmüştür (Çizelge 4.12). Bu sonuçlar, grafenin mükemmel ısı kararlılığı nedeniyle, HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin ısı kararlılığının, HPMC filminin ısı kararlılığından daha iyi olduğunu göstermektedir (Ghosh ve ark., 2014).





**Şekil 4.30.** a) HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, b) HPMC film ve c) HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.



Şekil 4.31. a) HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, b) HPMC film ve c) HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.

Çizelge 4.12. HPMC film ve HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait TGA verileri.

Numune	T <sub>max1</sub>	T <sub>max2</sub>	450°C'da toplam kütle kaybı (%)	450°C'da kalıntı (%)
HPMC	128	347	88,75	11,25
HPMC/HNO <sub>3</sub> MG	140	312	79,31	20,69

### **4.3. Selüloz/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar**

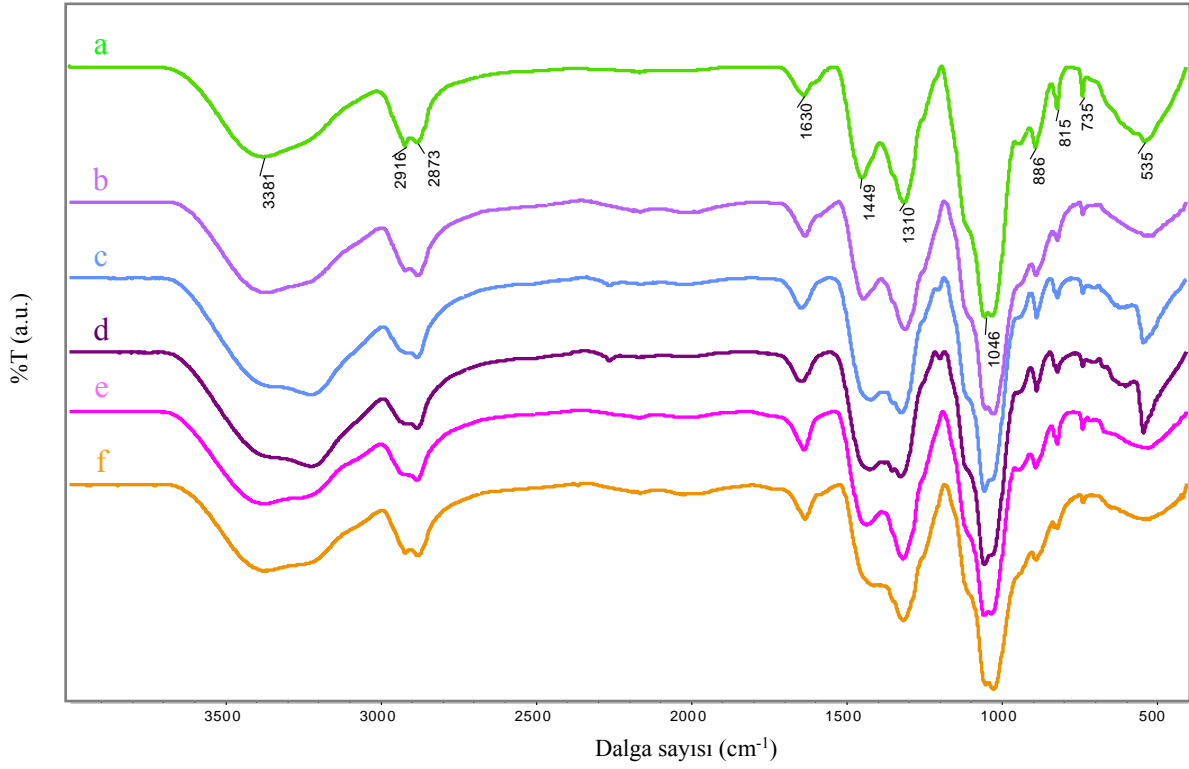
Bu bölümde, selüloz matrislerinde bor katkılı asit modifiye grafen numunelerin davranışlarını gözlemek amacıyla üç temel başlık altında, 2-HEC, Na-CMC ve HPMC film ve selüloz/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlerin karakterizasyon çalışma sonuçları değerlendirilmiştir.

#### **4.3.1. 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar**

2-HEC film, 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR, XRD, SEM-EDX, Raman, TGA, DSC, Mekanik Test ve AFM karakterizasyon sonuçları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

##### **4.3.1.1. 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları**

HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafene bor atomu katılmak amacıyla yapıya 0,1 ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ilave edilerek hazırlanan 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmler ve karşılaştırma amacıyla da 2-HEC filme ait FT-IR spektrumları Şekil 4.32'de verilmiştir. HCl modifikasyonu ile grafen düzlemine oksijen içeren bir fonksiyonel grup katılmadığı için bor atomunun HCl modifiye grafene katılması yalnızca C atomu ile yer değiştirmesi ile olması beklenmektedir. HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş grafenin örgü yapısı kenarlarında oluşturulan hidroksil grupları sayesinde bor atomunun yapıya katılması nispeten daha kolay olduğu düşünülmektedir.

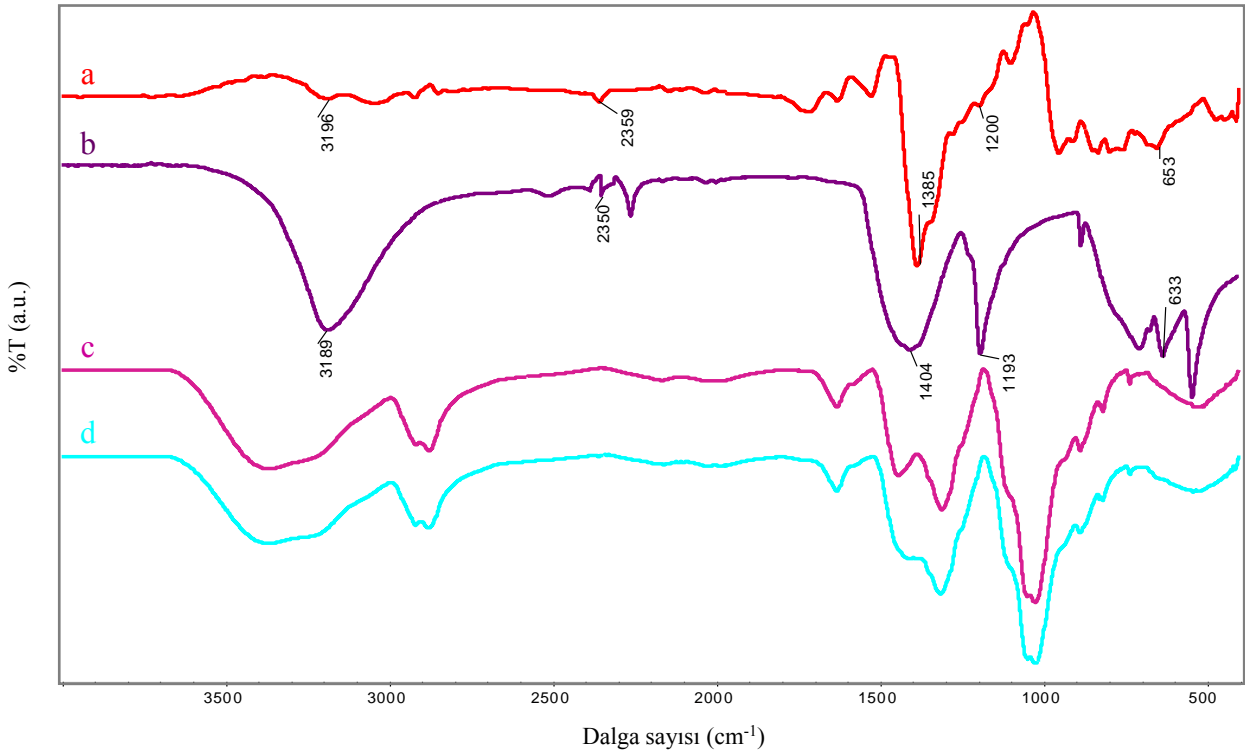


**Şekil 4.32.** a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen, e) 2-HEC/0,1 M ve f) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.

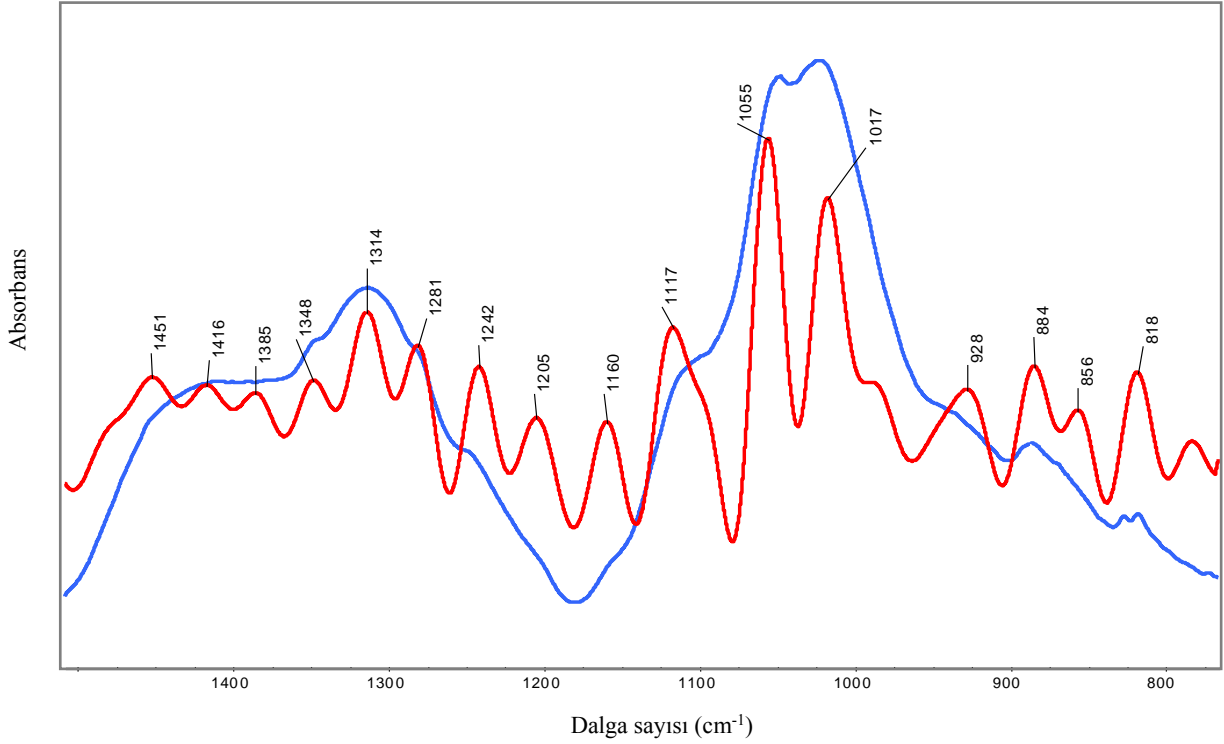
2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumlarında, 1500-700 cm<sup>-1</sup> dalga sayıları civarında değişimler gözlenmektedir. Bununla birlikte, C–O, C–H, B–O ve B–H bağlarının FT-IR bandlarının genişleme ve örtüşmeleri nedeniyle, B–C bağının absorpsiyon bandı çoğunlukla aktif karbon malzemeleri için spektral arka planda gizlenmektedir. Genişlemeler ve örtüşmeler nedeniyle, FT-IR kullanarak B–C bağının karakterizasyonu zorlayıcıdır. Ayrıca selülozun eter grubu C–O gerilme titreşimleri ile asit modifiye grafene bor katkısı ile grafen yapısındaki karbon atomları ile bor atomlarının yer değiştirmesi sonucunda yapıda oluşması beklenen B–C bağı aynı aralıkta absorpsiyon piki sergilemektedir. Bu nedenle, üst üste çakışan ve zayıf olan bandları ortaya çıkarmak ve spektrumu aydınlatmak amacıyla tüm spektrumlarda spektral çıkarma (subtraction) ve dekonvolüsyon (band ayırma) işlemleri uygulanmıştır. Şekil 4.33a’da 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait FT-IR spektrumundan, 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait FT-IR spektrumu çıkarılarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen fark spektrumu verilmiştir. Şekil

4.34 ise 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait 1500-700 cm<sup>-1</sup> aralığında dekonvolüsyon spektrumunu göstermektedir.

Asit modifiye grafene bor katkısı ile grafen yapısındaki karbon atomları ile bor atomlarının yer değiştirmesi ve bunun sonucunda yapıda 1200-1020 cm<sup>-1</sup> civarında B-C bağı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla spektrumda yaklaşık 1055 ve 1017 cm<sup>-1</sup> civarında, C-O ve B-C gerilme titreşimlerine karşılık gelen pikler bulunmaktadır (Romanos ve ark., 2013; Sahoo ve ark., 2015) (Şekil 4.34). 1451 cm<sup>-1</sup> civarındaki geniş band ise B-O asimetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir ve artan borik asit derişimiyle bu bandın tüm spektrumlarda genişlediği görülmektedir. Ayrıca literatüre göre, 816-725 cm<sup>-1</sup> B-OH düzlem dışı bükülme titreşimlerini göstermektedir (Peak, Luher ve Sparks, 2003; Wang ve ark., 2016). FT-IR spektrumlarında görülen bu bağların, 2-HEC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlerde bor atomu mevcudiyetini doğruladığı düşünülmektedir.



**Şekil 4.33.** a) 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve 2-HEC/ HNO<sub>3</sub> modifiye grafen spektrumları arasındaki fark spektrumu, b) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, c) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve d) 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.



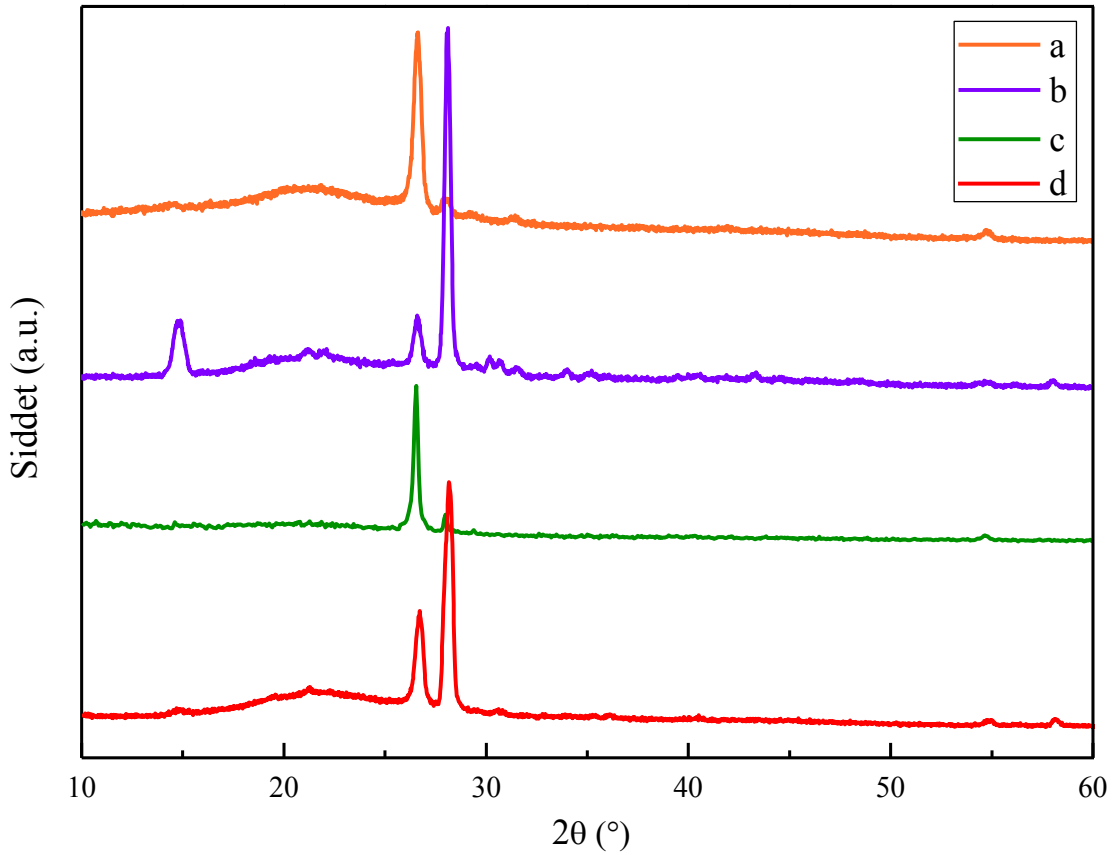
**Şekil 4.34.** 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait dekonvolüsyon işlem sonucu.

#### 4.3.1.2. 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları

Bor kaynağı olarak düşük ve yüksek derişimde (0,1 M ve 0,5 M) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün kullanıldığı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafenlerin 2-HEC selüloz matrisinde elde edilen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları Şekil 4.35'te verilmiştir. 2-HEC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumlarında grafenin yüksek kristalin yapısını gösteren  $2\theta=26^\circ$ 'deki güçlü pikin pozisyonun aynı kaldığı, fakat pik şiddetlerinin değiştiği görülmektedir. Bor atomunun, grafen örgüsünde oluşması ile grafen tabakaları yeniden istiflenmektedir. Bu nedenle bor katkısı sonucunda grafenin  $2\theta$  kristal pik şiddeti azalmaktadır. Ayrıca artan bor atomu içeriğiyle yapılan katkılama, grafene ait  $2\theta$  pik şiddetlerinin daha da azalmasına sebep olmaktadır (Şekil 4.35b ve d). Dolayısıyla, yüksek H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> derişimi (0,5 M) ile yapılan katkılama sonucunda, grafenin kristal pikinin yüksek oranda baskılandığı görülmektedir.  $2\theta$  pik şiddetlerindeki bu değişim, altıgen kristal yapıya bor katkısını göstermektedir (Cermignani ve ark., 1995; Xue ve ark., 2013; Pullamsetty ve ark., 2015; Thirumal ve ark., 2016). Ayrıca grafen yapısına dahil olan hidroksil grupları sebebiyle HNO<sub>3</sub> modifiye grafen içeren nanokompozit filmlere ait XRD spektrumlarında grafenin  $2\theta$  kristalin pikinin şiddeti düşmüştür (Çizelge 4.13). Tüm numunelerde  $\sim 21^\circ$ 'de

görülen geniş pik, selülozik omurgaya ait amorf pik,  $\sim 28^\circ$ 'de görülen pik ise  $H_3BO_3$ 'e ait kristal piktir. Artan  $H_3BO_3$  derişimi ile bu pikin şiddeti de artmıştır (Şekil 4.35b ve d).

Özellikle 2-HEC/0,1 M  $H_3BO_3$  katkılı asit modifiye nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları, polimer ve grafen arasındaki fiziksel etkileşimleri belirgin şekilde göstermektedir. Genel olarak, yapıya modifiye grafenin eklenmesiyle 2-HEC'in pik yoğunluğundaki azalma, yarı-kristalli yapının, grafenin varlığına bağlı olarak değiştiğini, yani grafenin yapıya katıldığını göstermektedir.



**Şekil 4.35.** a) 2-HEC/0,1 M ve b) 0,5 M  $H_3BO_3$  katkılı HCl modifiye grafen ve c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M  $H_3BO_3$  katkılı  $HNO_3$  modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları.

**Çizelge 4.13.** 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.

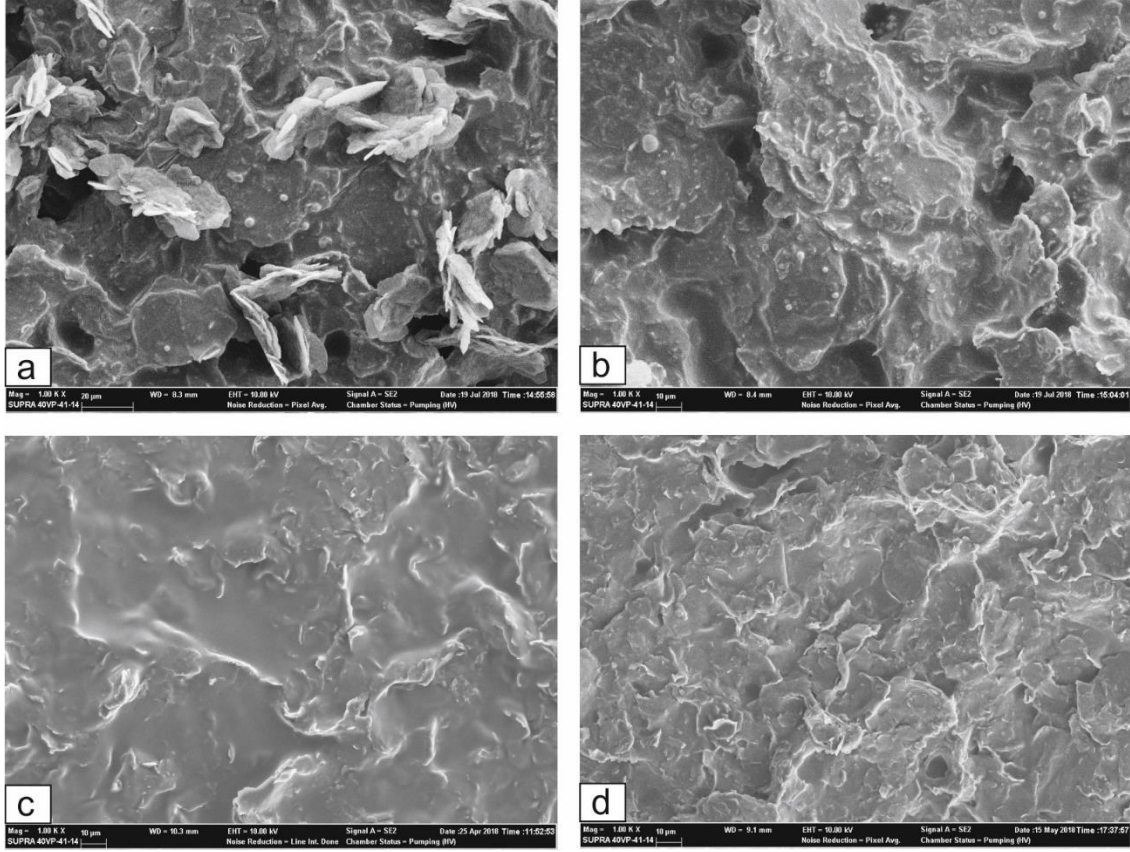
Numune	2θ (°)	Yükseklik [cts]	d-mesafesi [Å]
2-HEC/0,1 M BA-HCl MG	26,5890	4054	3,3505
2-HEC/0,5 M BA-HCl MG	26,5860	1125	3,3732
2-HEC/0,1 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	26,6400	1345	3,3430
2-HEC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	26,6410	752	3,3433

#### 4.3.1.3. 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları

2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen nanokompozit filmlerin SEM görüntüsü nispeten kaba yüzey morfolojisi sergilemektedir (Şekil 4.36a ve 4.36b). HCl modifikasyonu ile grafenin örgü yapısının değişmediği düşünülmektedir. 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin yüzeyi oldukça dalgalıdır (Şekil 4.36c ve 4.36d). Asit ile yükseltgenme sayesinde grafen tabakası kenarlarında oluşturulan oksijen içeren fonksiyonel gruplar (hidroksil grubu) ile 2-HEC'in yapısındaki fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimler sayesinde selüloz matriste grafenin dağılması sağlanmıştır.

B–C bağı, C–C bağından daha uzun olduğundan grafen örgü yapısında bükülmelere sebep olmaktadır. Bu bükülmeler, morfolojik yapıda kırışmalar ile sonuçlanmaktadır (Gebhardt ve ark., 2013). Nispeten çok az miktarda ve düşük derişimde borik asit ilavesiyle 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit film morfolojisinin ayırt edilecek miktarda değiştiği, ayrıca bor atomunun yapıya tamamen girerek HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin başarılı bir şekilde katkılandığı ve nispeten daha düzgün yüzeye sahip nanokompozit film elde edildiği gözlenmiştir. Bor katkılanması ile elde edilen nanokompozit malzeme, birkaç yüz nanometre boyutunda, rastgele istiflenmiş, nispeten parlak, şeffaf ve bulutsu bir yapı göstermektedir.





**Şekil 4.36.** a) 2-HEC/0,1 M ve b) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye ve c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri.

#### 4.3.1.3.1. Grafen, 2-HEC film ve 2-HEC Nanokompozit Filmlere ait Karşılaştırmalı EDX Sonuçları

Taramalı elektron mikroskopunda görüntü, elektron demeti ile elde edilmektedir. Elektron demeti numuneye çarptığında içerdiği elementler uyarılarak karakteristik X-ışınları yayar. Enerji Dağılımlı X-ışınları (EDX) spektrometresi, yayılan X-ışınları sayesinde numunenin içerdiği elementlerin yüzdeleri ile ilgili bilgi sağlamaktadır (Gündüz, 2012). Nanokompozit filmlerdeki inorganik madde dağılımları EDX ile değerlendirilmiştir.

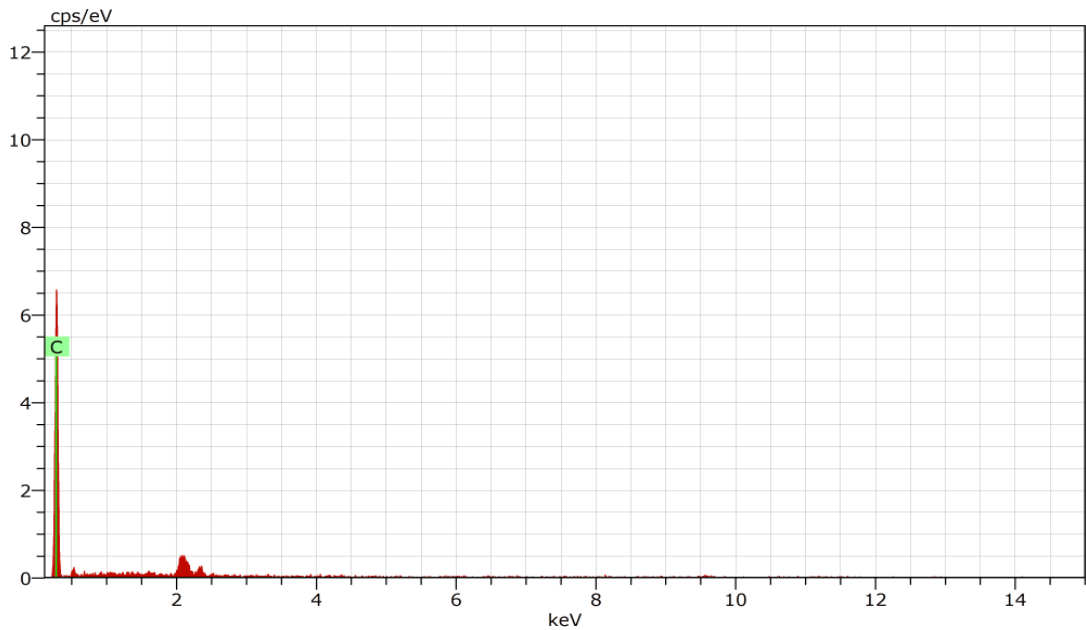
Grafen ve 2-HEC selüloz matrisinde elde edilen nanokompozit filmlerin yapısındaki C ve O içerikleri (%) Çizelge 4.14'te verilmiştir. Grafene ait elementel analiz sonucunda %100 C atomu yüzdesi, bu malzemenin saflığını kanıtlamaktadır. Selüloz yapısına grafen ilavesi ile nanokompozit filminin C atomu içeriğinin arttığı görülmektedir. Ayrıca 2-HEC yapısına HCl modifiye grafen ilavesiyle yapıdaki C atomu yüzdesi artarken, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesiyle O atomu yüzdesinin arttığı ve C/O oranının 1,40'tan 1,25'e azaldığı gözlenmiştir.

Bu sonuç, HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile grafenin yükseltgendiğini doğrulamaktadır. EDX spektrometresi, düşük derişimde ve bor gibi hafif elementlerin ölçümünde hassas bir cihaz değildir. Bu nedenle, nanokompozit filme düşük derişimde (0,1 M) heteroatom (B) katkısı EDX ile açıkça gözlenemezken, yüksek derişimde (0,5 M) katkı nispeten gözlenebilmiştir. Ayrıca EDX spektrumlarında 2-3 civarında gözlenen düşük şiddetli pikler, SEM analizi öncesi numunelerin Au-Pd kaplanmasından kaynaklanan, kaplama elementlerine ait pikleri göstermektedir.

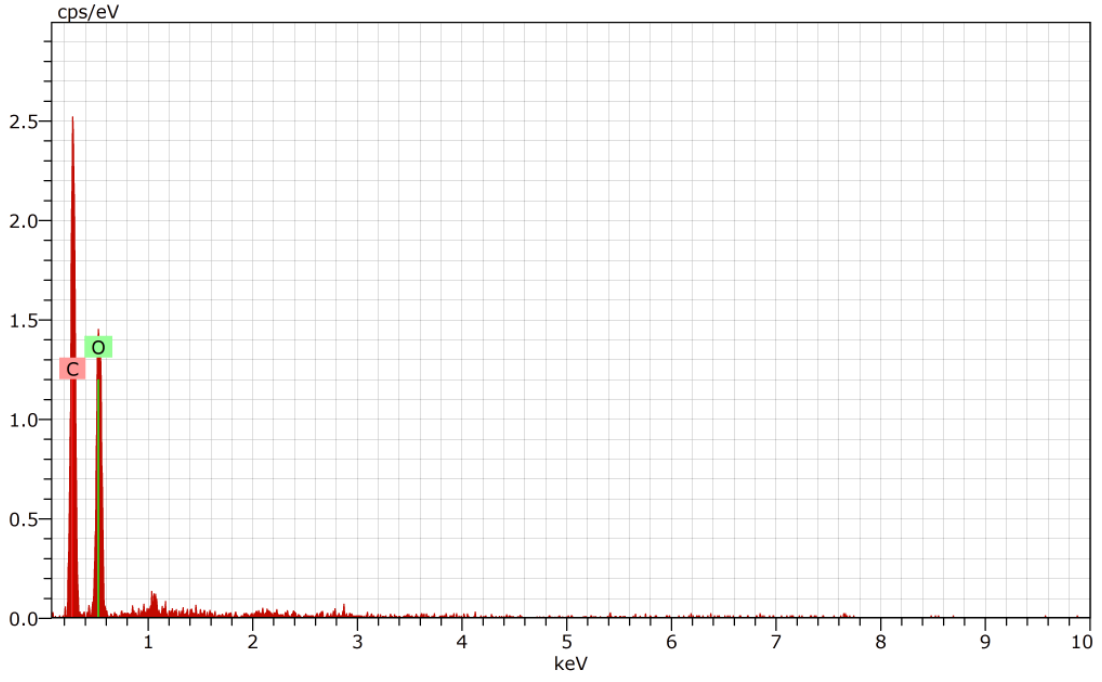
**Çizelge 4.14.** Grafen, 2-HEC film ve 2-HEC nanokompozit filmlerdeki element yüzdeleri.

Numune	%C	%O	%B
<b>Grafen</b>	100,00	-	-
<b>2-HEC</b>	57,51	42,90	-
<b>2-HEC/HCl MG</b>	58,30	41,70	-
<b>2-HEC/HNO<sub>3</sub> MG</b>	55,58	44,42	-
<b>2-HEC/0,1 M BA-HNO<sub>3</sub> MG</b>	53,14	46,86	0,01
<b>2-HEC/0,5 M BA-HNO<sub>3</sub> MG</b>	49,10	50,07	0,82

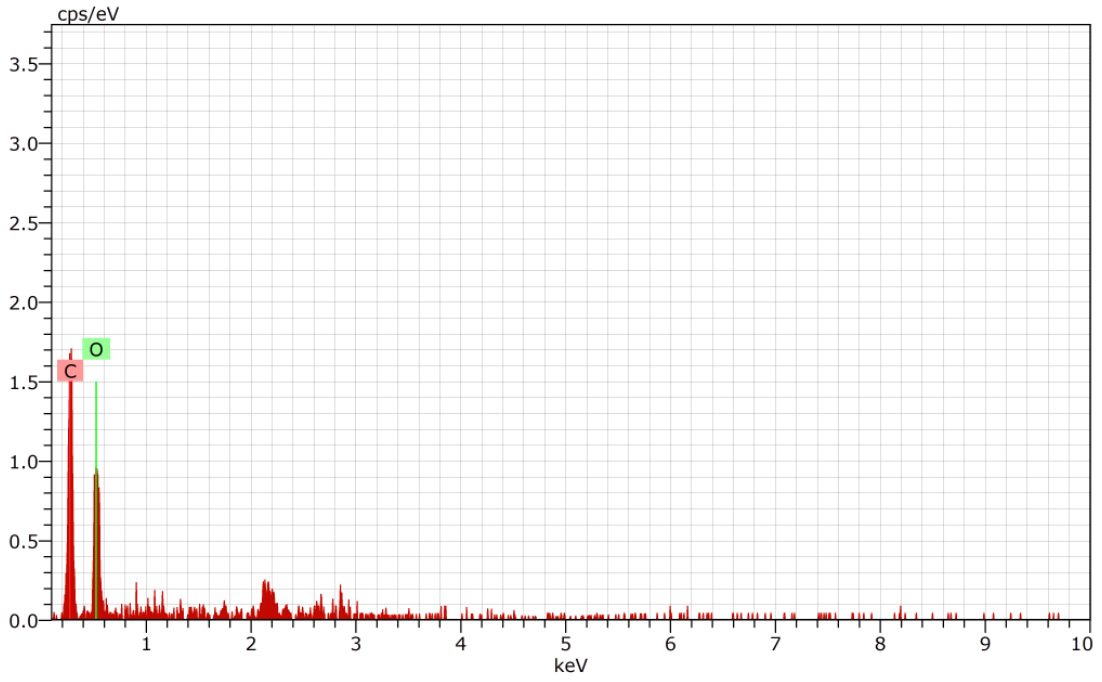
Şekil 4.37-4.42’de, orijinal grafen, 2-HEC film ve 2-HEC nanokompozit filmlere ait Enerji Dağılımı (EDX) spektrumları verilmiştir.



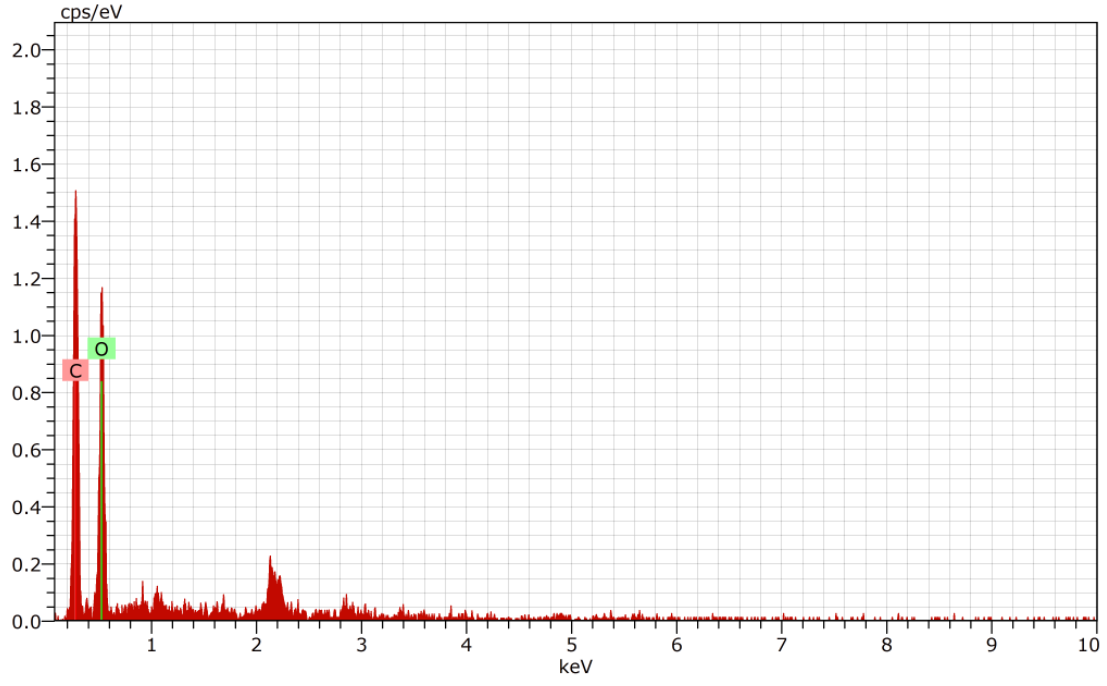
**Şekil 4.37.** Grafene ait EDX spektrumu.



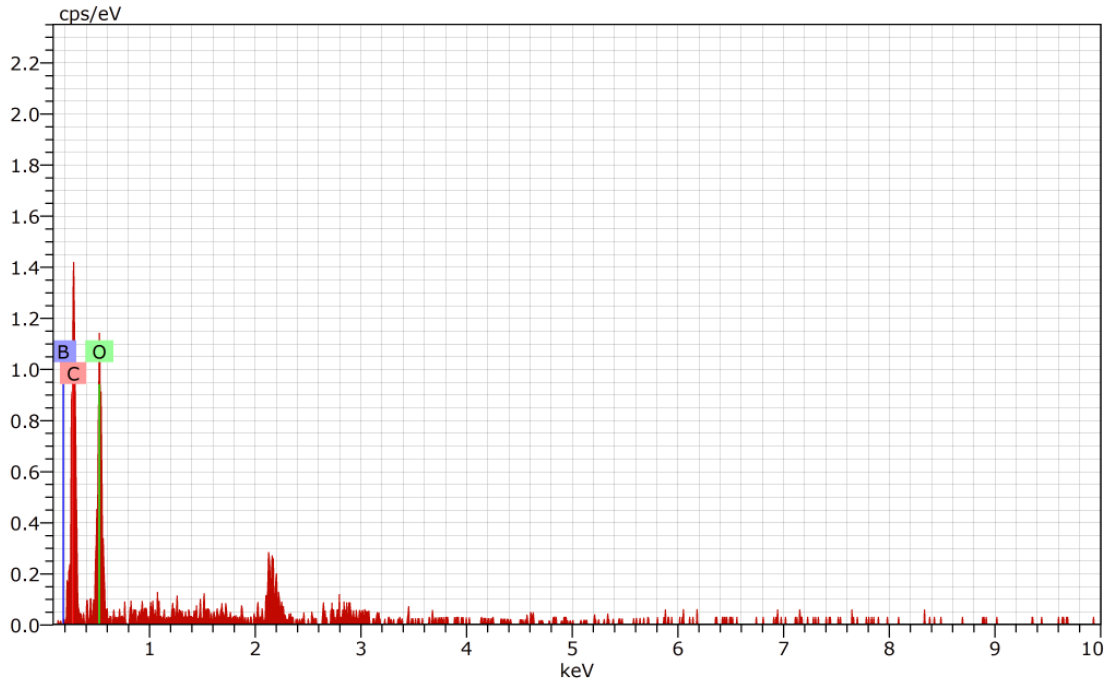
Şekil 4.38. 2-HEC filme ait EDX spektrumu.



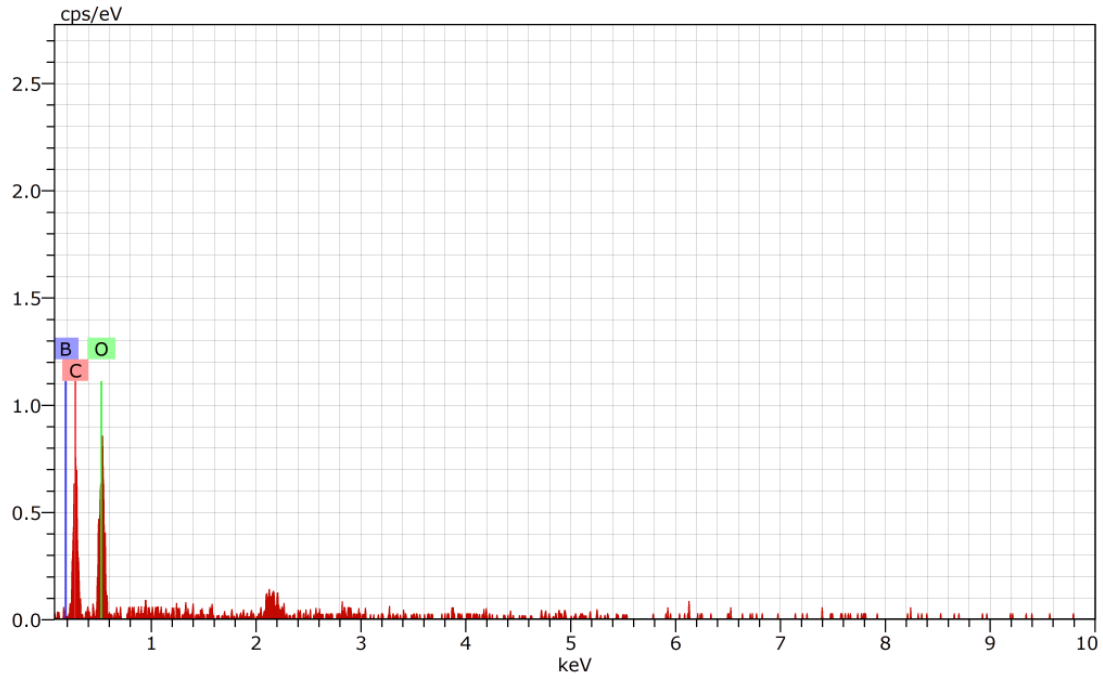
Şekil 4.39. 2-HEC/HCl modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.



Şekil 4.40. 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.



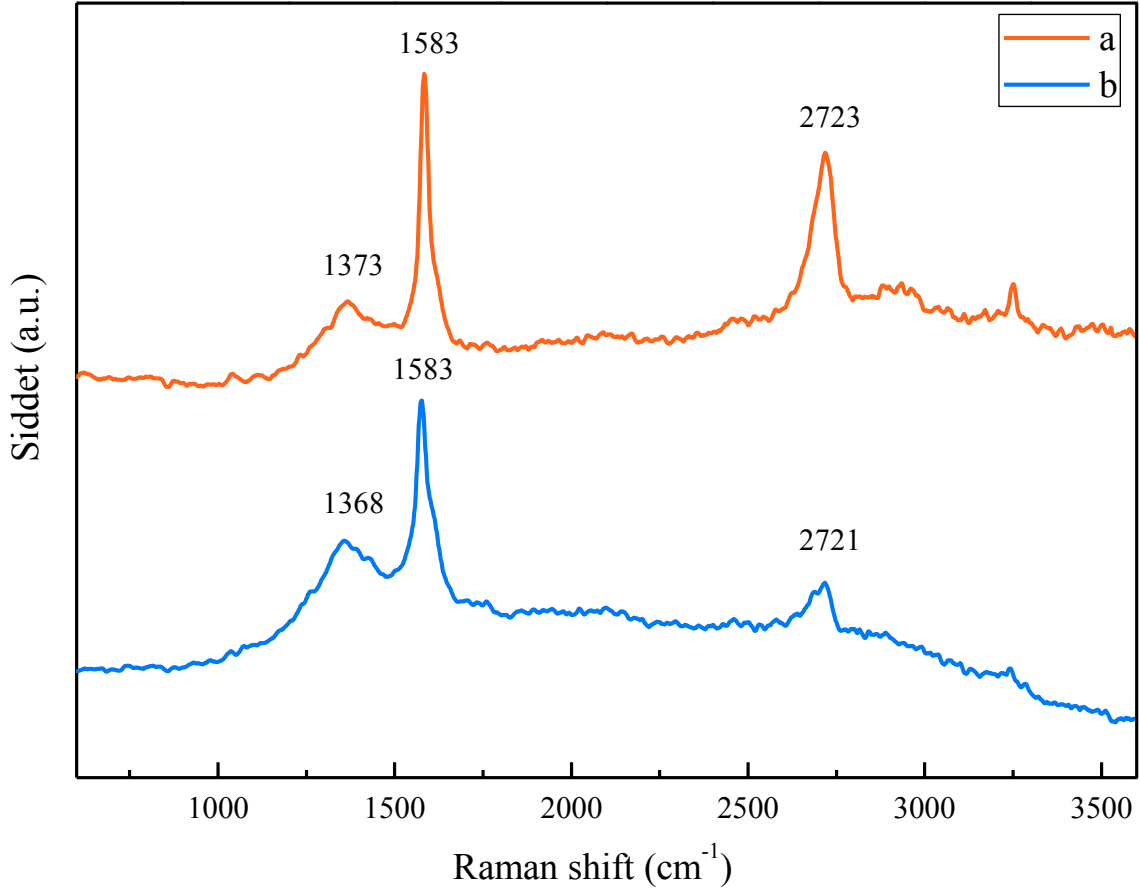
Şekil 4.41. 2-HEC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.



**Şekil 4.42.** 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.

#### **4.3.1.4. 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Raman Sonuçları**

Şekil 4.43'te 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin Raman spektrumları görülmektedir. İki spektrumda da grafenin D, G ve 2D-bandları belirgin olarak yer almaktadır. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kaynaklı bor atomlarının, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ağına katılmasıyla elde edilen nanokompozit filmler, nispeten şiddetli ve belirgin D-bandı sergilemektedir. Bu durum, grafene bor atomu katkısıyla örgü yapısında bağ-açı, bağ-uzunluk değişiklikleriyle grafen tabakasının bükülmesi sonucunda kusurlar ve boşluklar oluşturulması ve HNO<sub>3</sub> oksidasyonundan kaynaklanmaktadır (Peng ve ark., 2015; Lee ve ark., 2016).



**Şekil 4.43.** a) 2-HEC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı ve b) 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait Raman spektrumları.

G-band pozisyonu; sıcaklık, uygulanan katkı seviyesi gibi değişikliklere duyarlıdır. Modifiye grafenin yapısına heteroatom eklenmesiyle yapıda elektron yoğunluğunun artması ve halka yapısının değişmesi sebebiyle G-bandının genişlediği ve dalga sayısında kaymalar olduğu gözlenmiştir. Artan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> derişimi ile D-bandının, daha düşük dalga sayısına kaydığı gözlenmiştir (Şekil 4.43b).

Çizelge 4.15'te 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için Raman analiz sonuçları verilmiştir. Grafene kıyasla, bor atomu ilavesiyle 2D-band şiddetinin ve dolayısıyla I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> oranının arttığı görülmektedir. Bunun sebebinin, heteroatom katkısı ile grafenin Fermi seviyesinin azalması olduğu düşünülmektedir. Bilindiği gibi Fermi seviyesi, grafen örgüsü içindeki elektronların enerji seviyelerini belirlemektedir. Artan bor atomu derişimiyle yapıdaki kusurlar artacağından, D-bandının şiddeti artmakta ve G-bandının dalga sayısında kaymalar gözlenmektedir. G-bandındaki kaymalar, C–C halkasının

büyüklüğü ve elektronik yapıdaki değişiklikler açısından yorumlanabilir (Ferrari, 2007; Kim ve ark., 2012; Bepete ve ark., 2013). Grafen ağında, bor atomunun varlığı kusur sahaları olarak davranmaktadır. Grafenin ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafenin I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranına (sırasıyla, 0,08 ve 0,35) kıyasla, 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin artan I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı, yapıdaki düzensizliklerin arttığını, yani grafen örgüsünde bor atomunun karbon atomu ile yer değiştirdiğini doğrulamaktadır (Pullamsetty, Subbiah and Sundara, 2015). Ayrıca grafene kıyasla, oldukça küçülen ortalama düzlem içi kristalit boyutu da (L<sub>a</sub>) grafen yapısına bor katkısını kanıtlamaktadır.

**Çizelge 4.15.** 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait Raman verileri.

Numune	D-bandı (cm <sup>-1</sup> )	G-bandı (cm <sup>-1</sup> )	2D-bandı (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>	L <sub>a</sub> (nm)
<b>Grafen</b>	1343	1576	2710	0,08	0,40	240
<b>BA-G</b>	1375	1582	2721	0,35	0,40	55
<b>HNO<sub>3</sub> MG</b>	1355	1584	2729	0,28	0,47	68
<b>2-HEC/HNO<sub>3</sub> MG</b>	1371	1584	2716	0,30	0,45	63
<b>2-HEC/0,1 M BA-HNO<sub>3</sub> MG</b>	1373	1583	2723	0,30	0,70	72
<b>2-HEC/0,5 M BA-HNO<sub>3</sub> MG</b>	1368	1583	2721	0,59	0,48	33

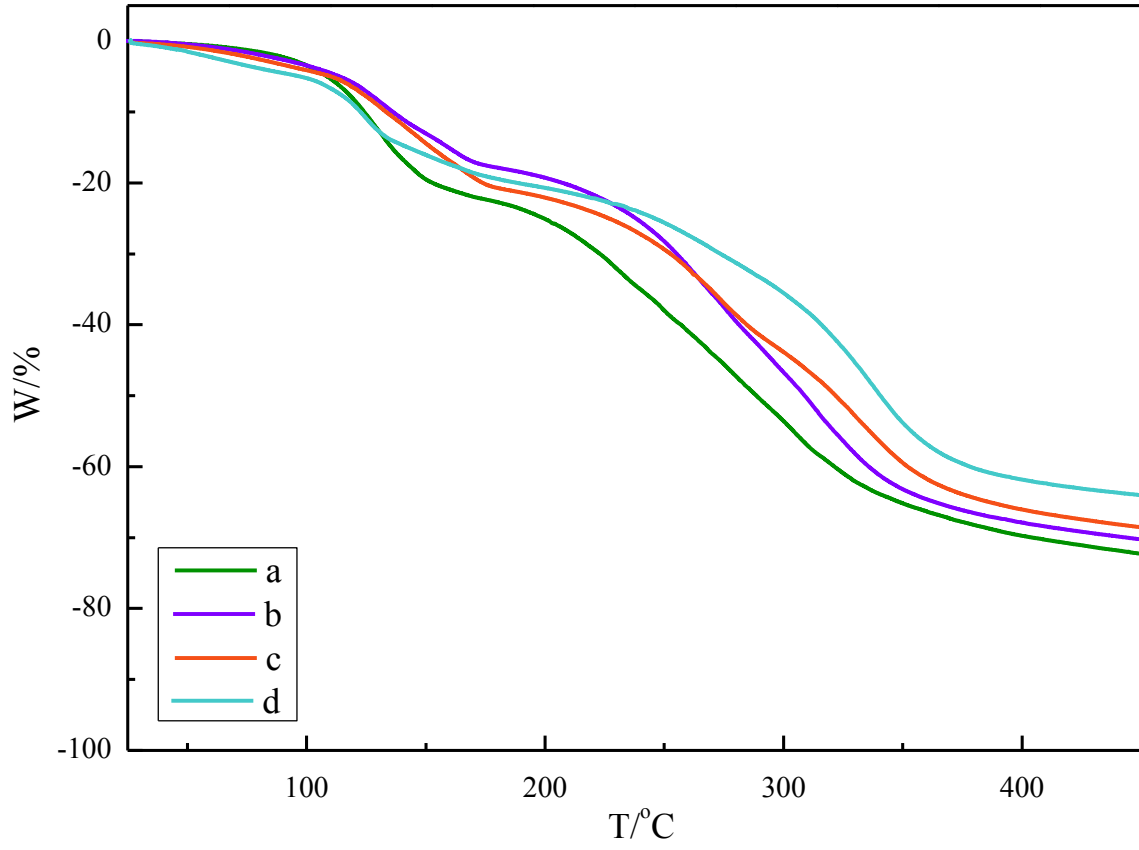
#### 4.3.1.5. 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları

Şekil 4.44, 2-HEC film, 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, 2-HEC/0,1 ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için TGA eğrilerini ve Şekil 4.45 ise maksimum kütle kaybı oranlarının gerçekleştiği maksimum sıcaklıklara karşılık gelen DTG eğrilerini göstermektedir. Bütün nanokompozit filmler benzer ısıl davranış sergilemektedir. İlk kütle kaybı (~%20), esas olarak adsorbe edilmiş su moleküllerinin buharlaşmasına ve nanokompozit yapılarıdaki kararsız oksijen fonksiyonel gruplarının (O-H) ayrışmasına karşılık gelmekte olup 200°C'dan önce gerçekleşmektedir. 240-340°C sıcaklık aralığında

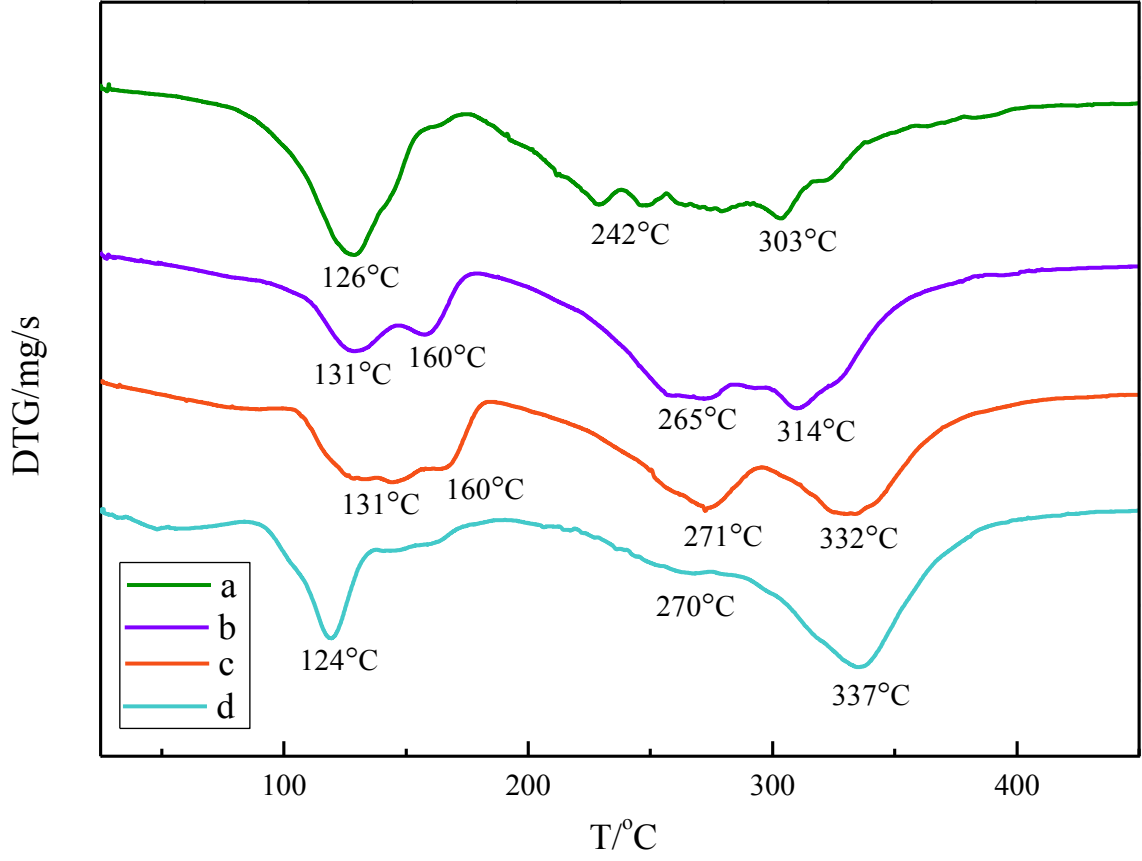
%45-55 civarında temel kütle kaybı gerçekleşmekte ve bu kayıp, 2-HEC matrisinin ısı bozunmasına karşılık gelmektedir (Jovanovic ve ark., 2009; Chen ve ark., 2015).

2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, 2-HEC/0,1 M ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA/DTG eğrileri, 2-HEC filmi ile karşılaştırıldığında bozunmalar daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, selülozun dehidrasyonunu katalize etmektedir (Wang, Li ve Winandy, 2004). Dolayısıyla, 200°C'un altındaki sıcaklıklarda selüloz yapısında önemli bir kimyasal reaksiyonun meydana gelmediği düşünülmektedir. 2-HEC, 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, 2-HEC/0,1 M ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla, 303, 314, 332 ve 337°C'dur (Şekil 4.45). 2-HEC filme kıyasla, selüloz matrisine grafen ve artan derişimde H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ilavesi ile maksimum bozunma sıcaklığı 34°C artmıştır. 2-HEC filminin çalışılan sıcaklık aralığında toplam kütle kaybı %73,43'tür. Selüloz yapısına grafen ve bor katkılı grafen ilavesi sonucunda toplam kütle kaybı kademeli olarak azalmıştır. Yüksek derişimde bor katkılı grafen nanokompozit filmi için toplam kütle kaybı %65,03'tür (Çizelge 4.16). Bu sonuçlar, hem grafenin hem de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün, 2-HEC selüloz nanokompozit filmlerin ısı kararlılığını önemli ölçüde artırabileceği anlamına gelmektedir (Layek ve Nandi, 2013). Bor atomu, karbon aktif bölgelerin reaktivitesini azaltarak karbonun gazlaşmasını önlemektedir. Dolayısıyla grafene bor katkısı ile daha kararlı bağ yapıları oluşturulmakta ve numunelerin ısı kararlılığı artırılmaktadır (Yuan ve ark., 2016).





**Şekil 4.44.** a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.



Şekil 4.45. a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.

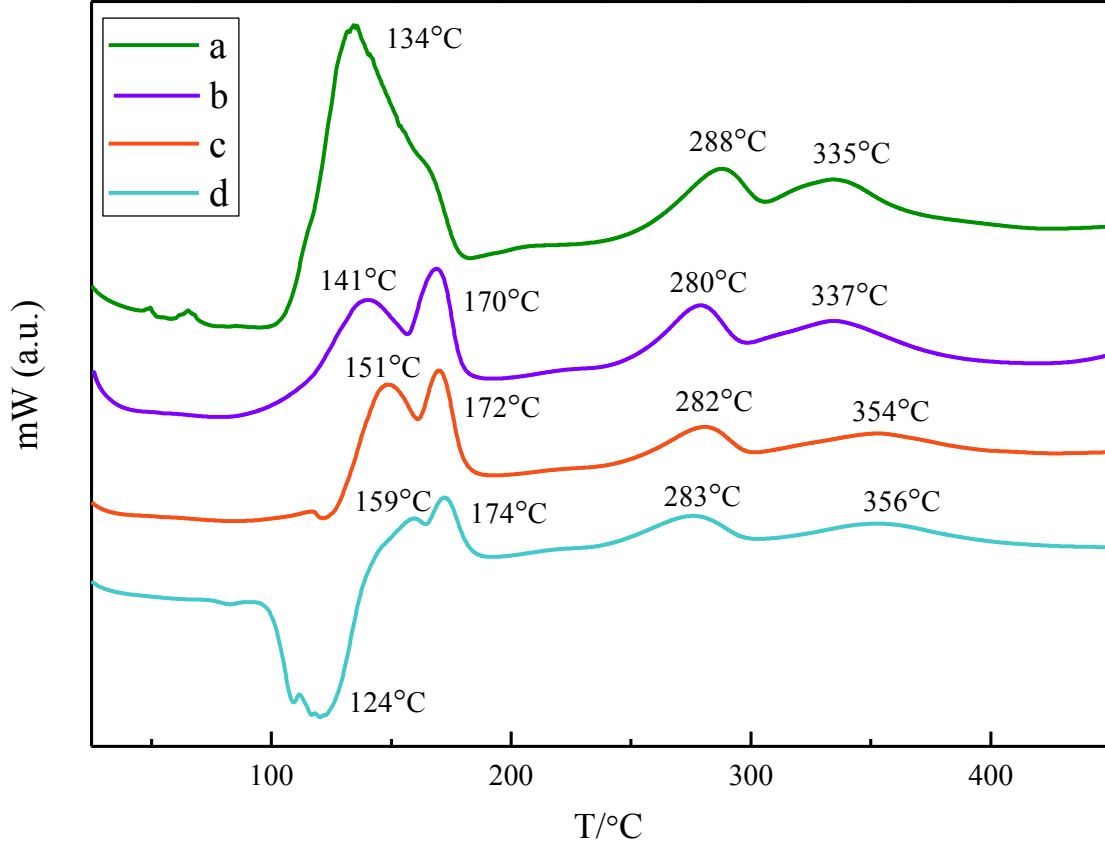
Çizelge 4.16. 2-HEC film ve 2-HEC nanokompozit filmlere ait TGA verileri.

Numune	T <sub>max1</sub>	T <sub>max2</sub>	T <sub>max3</sub>	450°C'da toplam kütle kaybı (%)	450°C'da kalıntı (%)
2-HEC	126	242	303	73,43	26,57
2-HEC/HNO <sub>3</sub> MG	131	265	314	71,47	28,53
2-HEC/0,1 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	131	271	332	69,50	30,50
2-HEC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	124	270	337	65,03	34,97

#### 4.3.1.6. 2-HEC Nanokompozit Filmlere ait DSC Sonuçları

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), camsı geçiş sıcaklığı, erime, süblimleşme, amorf ve kristalin davranışlar, zincir yapısı ve konformasyonu, moleküller arası etkileşimler ve ısı kararlılık gibi numuneye ait pek çok kimyasal veya fiziksel bilgi sağlamaktadır (Lin ve ark., 2013). 2-HEC ve 2-HEC nanokompozit filmler için sıcaklık geçişleri ve buna karşılık gelen özellikler, Şekil 4.46'daki DSC eğrileri ile incelenmiştir. 2-HEC filme ait DSC termogramında, 288 ve 335°C'da gözlenen ikili ekzotermik pik, polimerin farklı kristal kısımlarının kristallenme sıcaklığını doğrulamaktadır. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, 2-HEC selüloz yapısına dahil edildikten sonra kristalin bölgelerin erime sıcaklıkları, 280 ve 337°C'ye kaymaktadır (Şekil 4.46b). Bu sonuç, HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin 2-HEC selüloz matrisi ile homojen bir biçimde karıştığını ve yapıyı ısı olarak kararlı hale getirdiğini göstermektedir.

Literatüre göre H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 113-140°C sıcaklık aralığında HBO<sub>2</sub>'nin üç monotropik formu ( $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -) arasında geçiş yapmakta ve bu geçiş termogramda endotermik bir pike neden olmaktadır (Gaidukevic ve ark., 2018). Şekil 4.46d'de, 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı numune için, 100°C civarında adsorbe edilen suyun buharlaşmasına karşılık gelen hafif bir pik görülmektedir. 124°C'da gözlenen şiddetli endotermik pik, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün ısınması sonucunda oluşan HBO<sub>2</sub>'nin (metaborik asit) tek kristalli formları arasındaki geçişi yansıtmaktadır. Elde edilen sonuçlar, selüloz matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye ve bor katkılı grafen ilavesiyle, 2-HEC segmental zincir hareketliliğinin etkilendiğini göstermektedir.



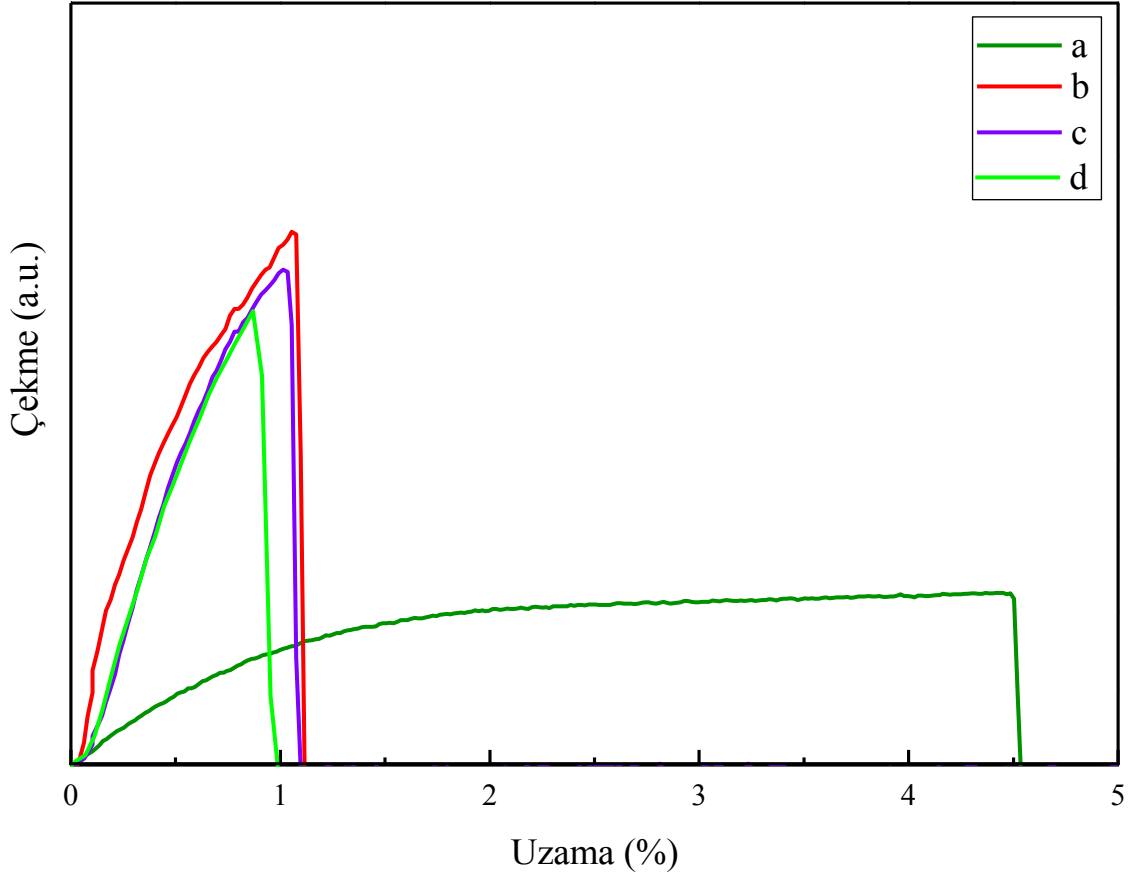
**Şekil 4.46.** a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri.

#### 4.3.1.7. 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Mekanik Test Sonuçları

2-HEC ve 2-HEC nanokompozit filmlerin mekanik davranışları, oda sıcaklığında, çekme testleri ile incelenmiştir. Şekil 4.47'de 2-HEC ve 2-HEC nanokompozit filmler için tipik çekme-uzama eğrileri verilmiştir. 2-HEC filminin uzama miktarı yüksektir, dolayısıyla oldukça sünek bir yapı sergilemektedir. Bununla birlikte, uygulanan kuvvete karşı gösterdiği dayanım düşüktür (Şekil 4.47a). Nano-dolgu maddelerinin selüloz matrisine dahil edilmesindeki genel amaç, selüloz gibi zayıf mekanik özelliklere sahip polimerlerin bu özelliklerini geliştirmektir (Deshmukh ve ark., 2016). 2-HEC selüloz yapısına HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesi sonucunda nanokompozit filme ait çekme dayanımı belirgin bir şekilde artmıştır (Şekil 4.47b). Öte yandan kopma anındaki uzama (kopma uzaması) ile karakterize olan süneklik, selüloz yapısında HNO<sub>3</sub> modifiye grafen içeriğiyle dikkat çekici şekilde azalmaktadır. Sahip olduğu nano-ölçekli yüzey pürüzlülüğü ve buruşuk morfolojisi sayesinde HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, 2-HEC yapısındaki grupların zincir hareketliliğini

kısıtlamaktadır. Bu nedenle 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmin, uzamasının azalarak sert bir yapıya dönüştüğü düşünülmektedir. Az miktarda HNO<sub>3</sub> modifiye grafen (takviye faz), 2-HEC selüloz yapısının mekanik dayanımını belirgin bir şekilde geliştirmektedir. 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile grafen düzleminde oluşturulan fonksiyonel gruplar (-OH) sayesinde grafen ve 2-HEC matrisi arasındaki iyi ara yüzey etkileşimlerine ve  $\pi$ - $\pi$  istiflenme etkileşimleri sayesinde grafenin selüloz matrisinde homojen dağılımına bağlanmaktadır (Naebe ve ark., 2014; Chen ve ark., 2015; Zhang ve Yang, 2017).

Literatüre göre, heteroatom katkısı sonucunda örgü yapısında oluşturulan kusurlar nedeniyle, grafenin mekanik özelliklerinde hafifçe azalmalar görülmektedir (Mortazavi ve Ahzi, 2012; Han, Luo ve Wang, 2015). 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme kıyasla, 2-HEC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin çekme dayanımı daha düşüktür. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> derişimi artıkça mekanik dayanımın, kademeli olarak azaldığı görülmektedir (Şekil 4.47c ve 4.47d). Bununla birlikte, 2-HEC filme kıyasla, tüm nanokompozit filmler mekanik olarak güçlü bir yapı sergilemektedir.

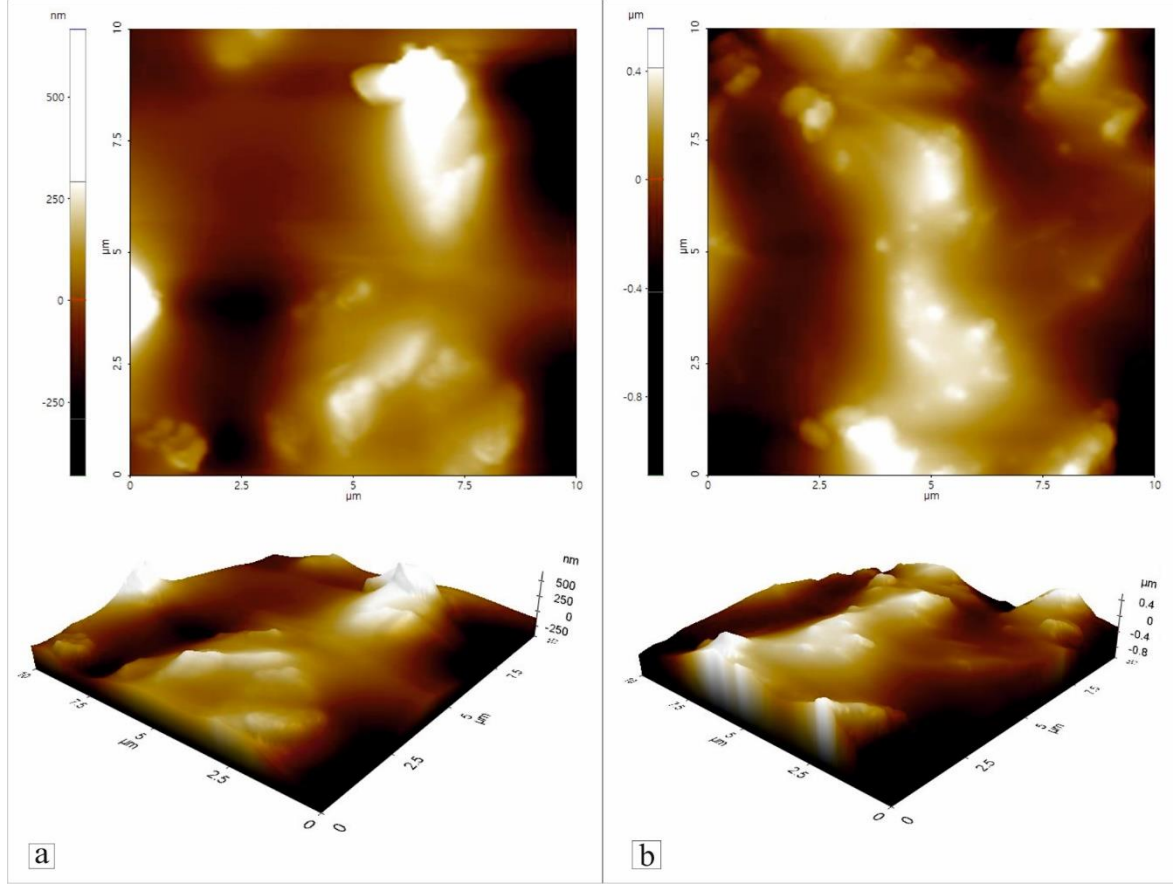


**Şekil 4.47.** a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait çekme-uzama eğrileri.

#### 4.3.1.8. 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait AFM Sonuçları

Hazırlanan 2-HEC/0,1 M ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin topografyası Şekil 4.48a ve 4.48b'de verilen AFM görüntüleri ile değerlendirilmiştir. Nanokompozit film yüzeylerinde kırışıklıklar ve kümelenme benzeri yapılar görülmektedir. Bu yapılar, grafene heteroatom katkısı ve asit modifikasyonu sonucunda filmlerin çok miktarda yapısal düzensizliğe sahip olduğunu göstermektedir. AFM görüntüleri, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkı HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin 2-HEC matrisindeki dağılımını açıkça göstermektedir. Bu sonuç, kullanılan yöntemin 2-HEC ve grafene dayalı nanokompozit filmlerin hazırlanması için uygun olduğunu göstermektedir. Kenarlardaki daha yüksek yapılar, kırışıklıkların ve kıvrımların varlığından kaynaklanmaktadır (Khai ve ark., 2012; Roşu ve ark., 2017). Çaprazlama çizgi boyunca yükseklik değişimi sonucunda elde edilen ve yüzey pürüzlülüğü değerlendirilmesinde kullanılan parametreler olan, nanokompozit

filmlerin  $R_a$  ve  $R_q$  değerleri izelge 4.17’de verilmiştir. 0,1 M  $H_3BO_3$  katkılı grafen nanokompozit filmler için  $R_a$  ve  $R_q$  değerleri sırasıyla 106 ve 129 nm olarak gözlenmiştir. Grafene katkılanan bor atomu derişiminin artmasıyla (0,5 M) nanokompozit filmlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri hafifçe artmıştır (izelge 4.17).



**şekil 4. 48.** a) 2-HEC/0,1 M ve b) 0,5 M  $H_3BO_3$  katkılı  $HNO_3$  modifiye grafen nanokompozit filmlere ait iki (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri.

**Çizelge 4.17.** 2-HEC nanokompozit filmlere ait AFM verileri.

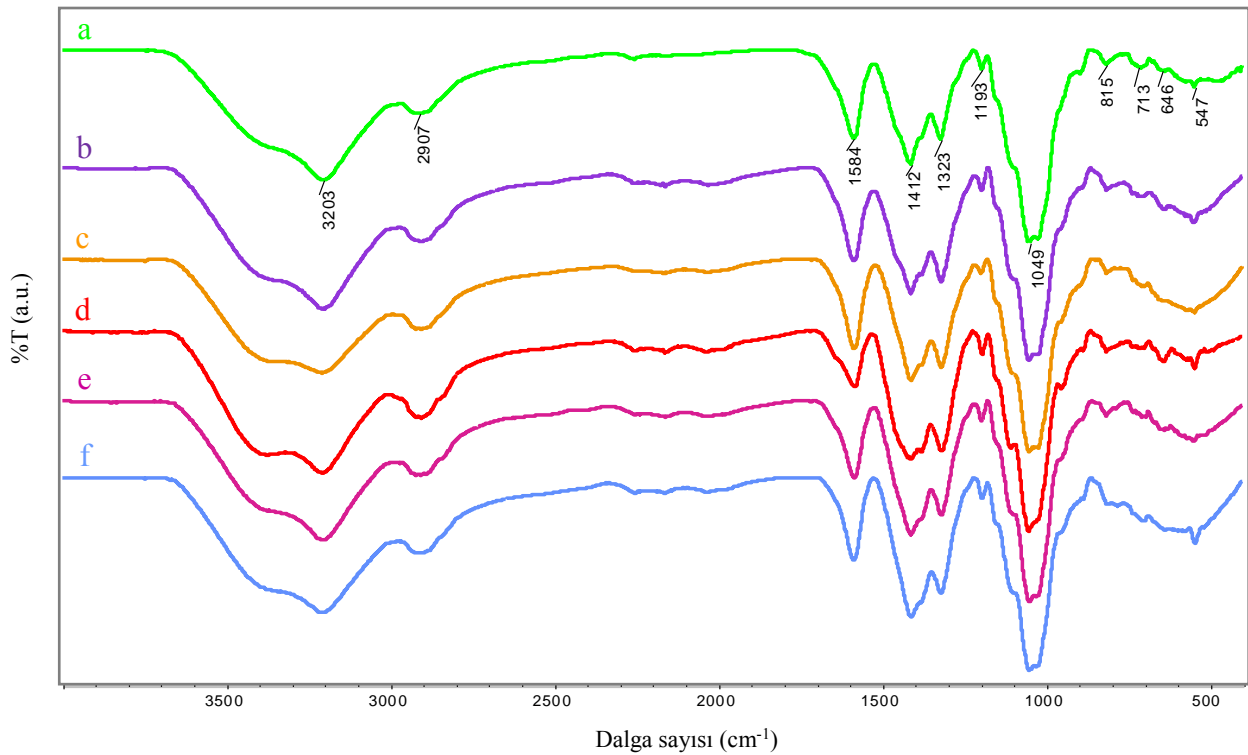
Numune	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)
2-HEC/ $HNO_3$ MG	63	92
2-HEC/0,1 M BA- $HNO_3$ MG	106	129
2-HEC/0,5 M BA- $HNO_3$ MG	175	240

### 4.3.2. Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar

Na-CMC film, Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR, XRD, SEM-EDX, Raman, TGA, DSC, Mekanik Test ve AFM karakterizasyon sonuçları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

#### 4.3.2.1. Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları

Şekil 4.49’da Na-CMC/0,1 M ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları görülmektedir. Na-CMC film ve Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait FT-IR spektrumu da karşılaştırma amacıyla verilmiştir.

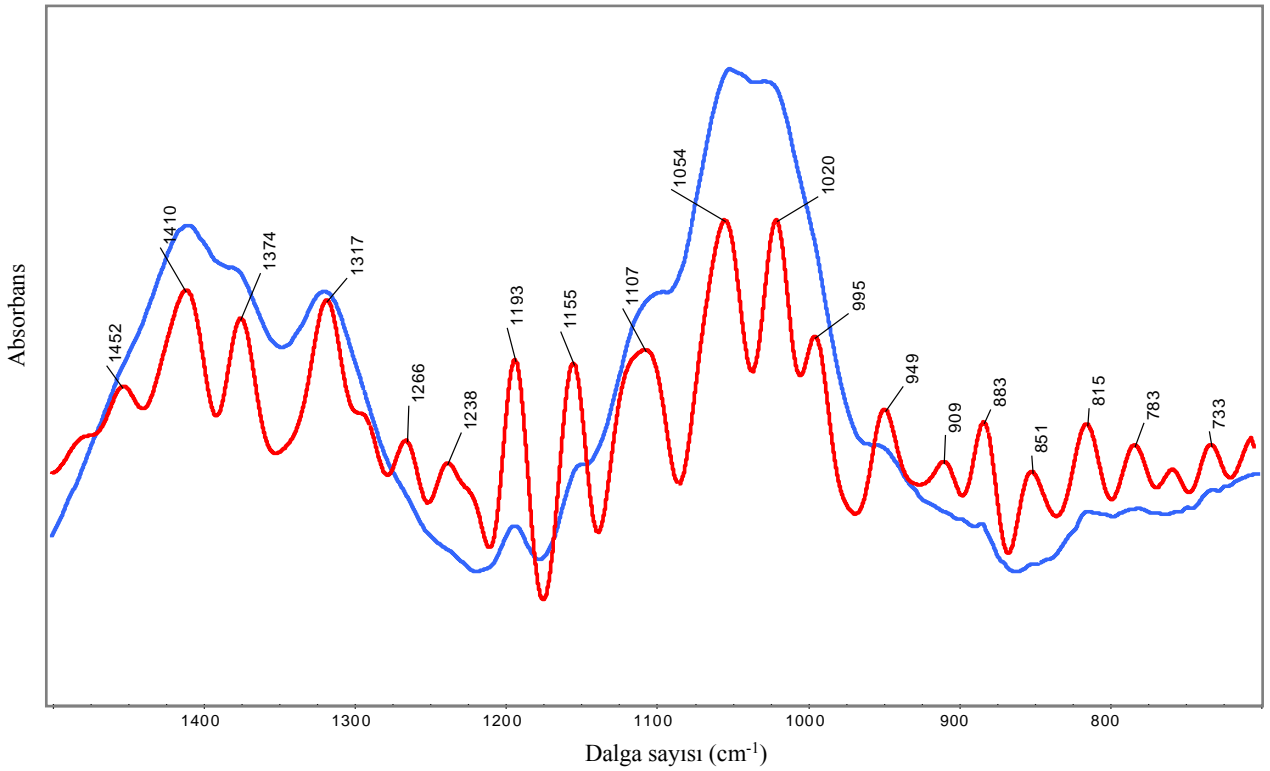


**Şekil 4.49.** a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen, e) Na-CMC/0,1 ve f) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.

Na-CMC film ve Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme kıyasla, Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumlarında



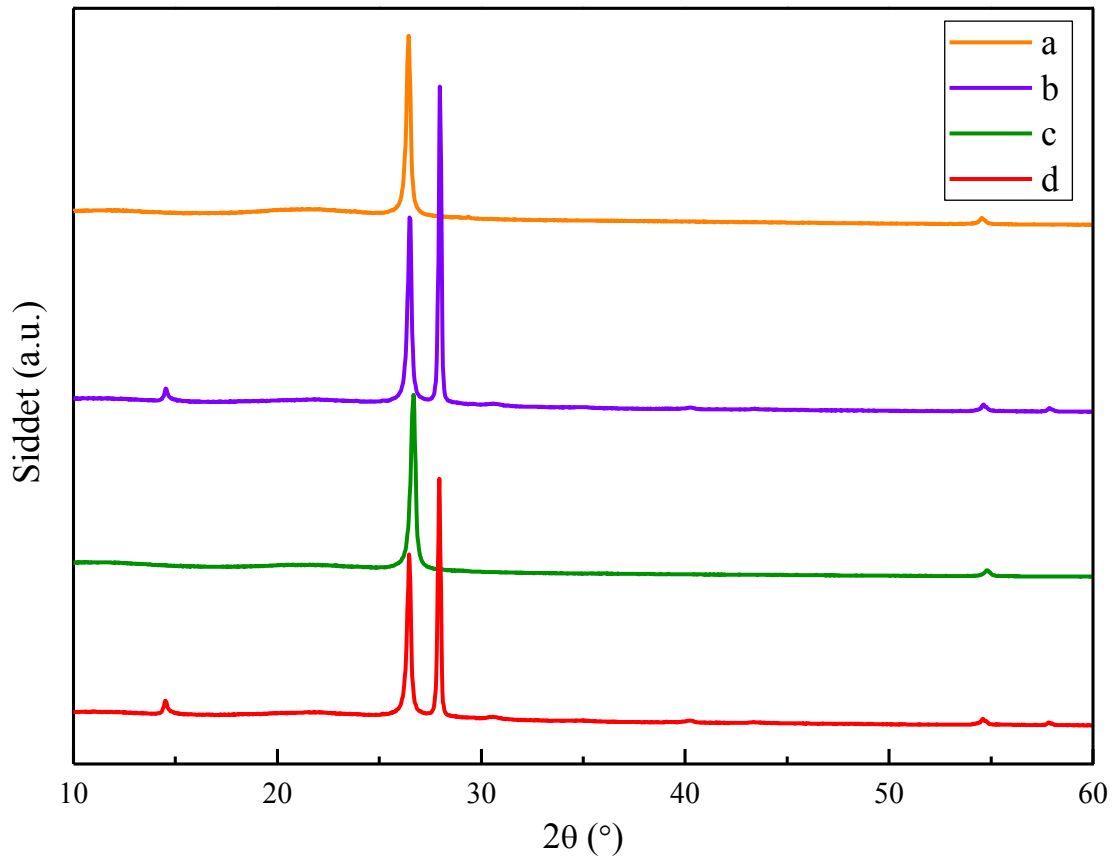
1500-700  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları civarında hafif değişmeler gözlenmektedir. 1049  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen absorpsiyon bandının, Na-CMC'nin C-O gerilme titreşim piki ile asit modifiye grafene bor katkısı ile grafen örgü yapısında meydana gelen B-C gerilme titreşim pikinin örtüşmesi sonucunda oluştuğu düşünölmektedir. Na-CMC selöloz matrisine bor katkılı asit modifiye grafen ilavesi ile elde edilen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumlarının karışık olması sebebiyle, spektrumları yeterince aydınlatabilmek amacıyla, tüm spektrumlarda spektrum çıkarma ve dekonvölasyon işlemleri yapılarak FT-IR bandları değerlendirilmiştir. Şekil 4.50'de verilen Na-CMC/0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  katkılı  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen nanokompozit filme ait dekonvölasyon spektrumunda 1500-700  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, üst üste çakışan veya zayıf şiddetli tüm bandlar açıkça görölmektedir. Spektrumda 1100-1020  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen bandlarda B-C absorpsiyon bandının da bulunduğu düşünölmektedir ve bu sonuç, literatür ile uyumlu olarak karbon ağ yapısında bor atomu katkısını doğrulamaktadır (Thirumal ve ark., 2016).



**Şekil 4.50.** Na-CMC/0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  katkılı  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen nanokompozit filme ait dekonvölasyon işlem sonucu.

#### 4.3.2.2. Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları

Şekil 4.51’de Na-CMC/0,1 M ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları görülmektedir. Grafen tabakalarının yeniden istiflenmesi ve kristalliğinin azalması sebebiyle artan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> derişimi ile yapılan katkılama, grafenin 2 $\theta$  kırınım pikinin baskılanmasına sebep olmaktadır. (Bo ve ark., 2013). Bu nedenle, yüksek derişimde H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ile elde edilen nanokompozit filmlerde grafenin 2 $\theta$  kristalin pik şiddeti azalmış olarak görünmektedir (Şekil 4.51b ve 4.51d). Bütün spektrumlarda selülozun amorf yapısına ait geniş pik neredeyse kaybolmuştur. Na-CMC ile bor katkılı grafen arasındaki güçlü çekim kuvveti sebebiyle grafenin, Na-CMC tabakaları arasına girerek selüloz örgüsünün daha sıkı bir yapı haline gelmesine sebep olduğu düşünülmektedir.



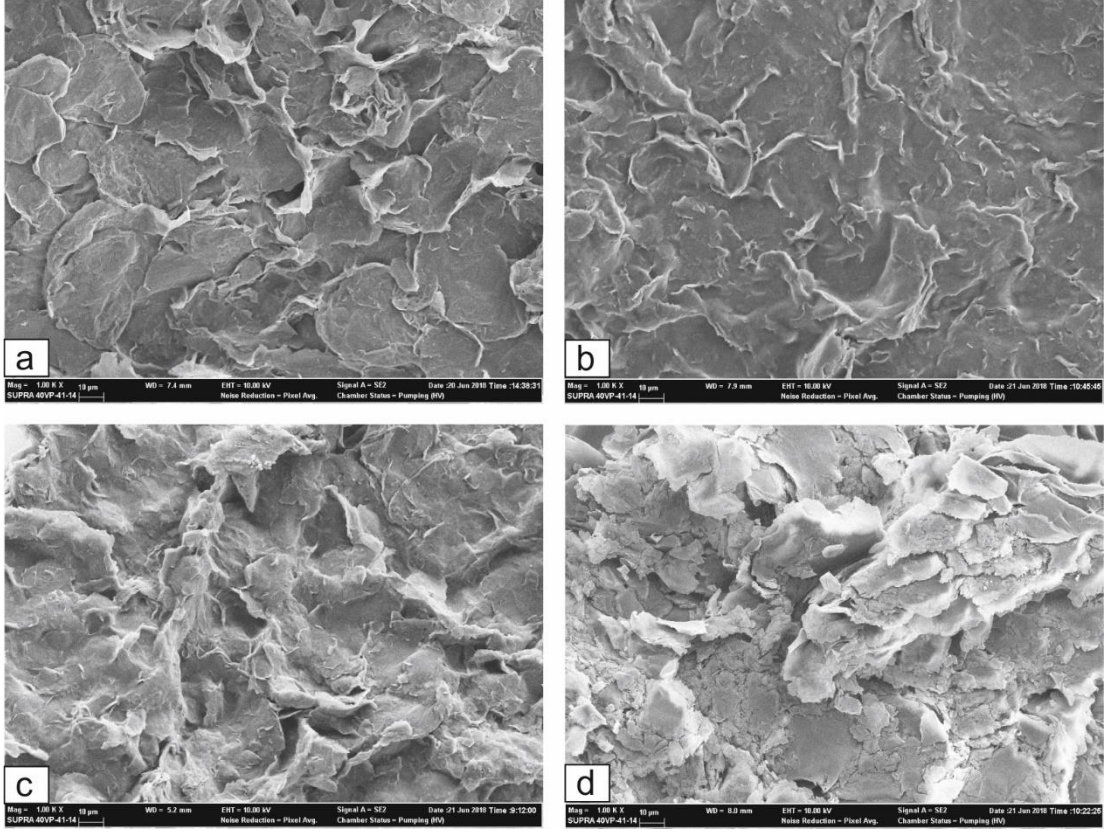
**Şekil 4.51.** a) Na-CMC/0,1 M ve b) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen ve c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları.

**Çizelge 4.18.** Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.

Numune	2θ (°)	Yükseklik [cts]	d-mesafesi [Å]
Na-CMC/0,1 M BA-HCl MG	26,4393	49621	3,3712
Na-CMC/0,5 M BA-HCl MG	26,5026	51829	3,3633
Na-CMC/0,1 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	26,6923	47812	3,3398
Na-CMC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	26,4693	44925	3,3674

#### 4.3.2.3. Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları

Şekil 4.52a ve 4.52b’de Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen nanokompozit filmleri ve Şekil 4.52c ve 4.52d’de Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri görülmektedir. Bu görüntüler, bor katkılı Na-CMC/Grafen nanokompozit filminin karmaşık üç boyutlu istiflenmiş yapılar oluşturduğunu göstermektedir. SEM sonuçlarından, nanokompozit filmlere ait gözenekli morfolojik yapı açıkça gözlenmektedir (Xu ve ark., 2014). Bor atomunun, yapıya katıldığı ve asit modifiye grafenin başarılı bir şekilde katıldığı gözlenmiştir. HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ve bor atomu katkısı sonucunda, buruşuk düzlemsel yapı korunmaktadır (Fang ve ark., 2014).



**Şekil 4.52.** a) Na-CMC/0,1 M ve b) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye ve c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri.

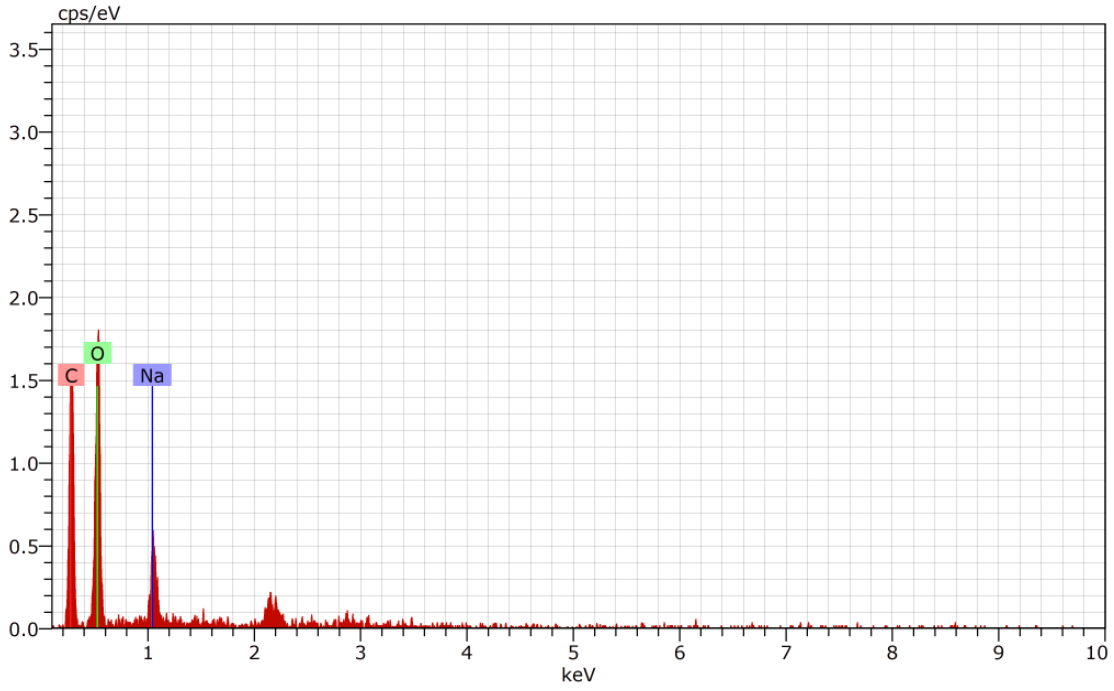
#### **4.3.2.3.1. Grafen, Na-CMC film, Na-CMC Nanokompozit Filmlere ait Karşılaştırmalı EDX Sonuçları**

EDX analizleri, Na-CMC'nin yapısını oluşturan temel elementlerin C, O ve Na olduğunu doğrulamaktadır (Çizelge 4.19). Grafenin HNO<sub>3</sub> modifikasyonundan sonra, elde edilen nanokompozit filmdeki O atomu yüzdesi artmıştır. Na-CMC/Grafen nanokompozit filmlere yapılan bor atomu katkıları da EDX ile gözlemlenmiştir (%0,11 ve 0,14).

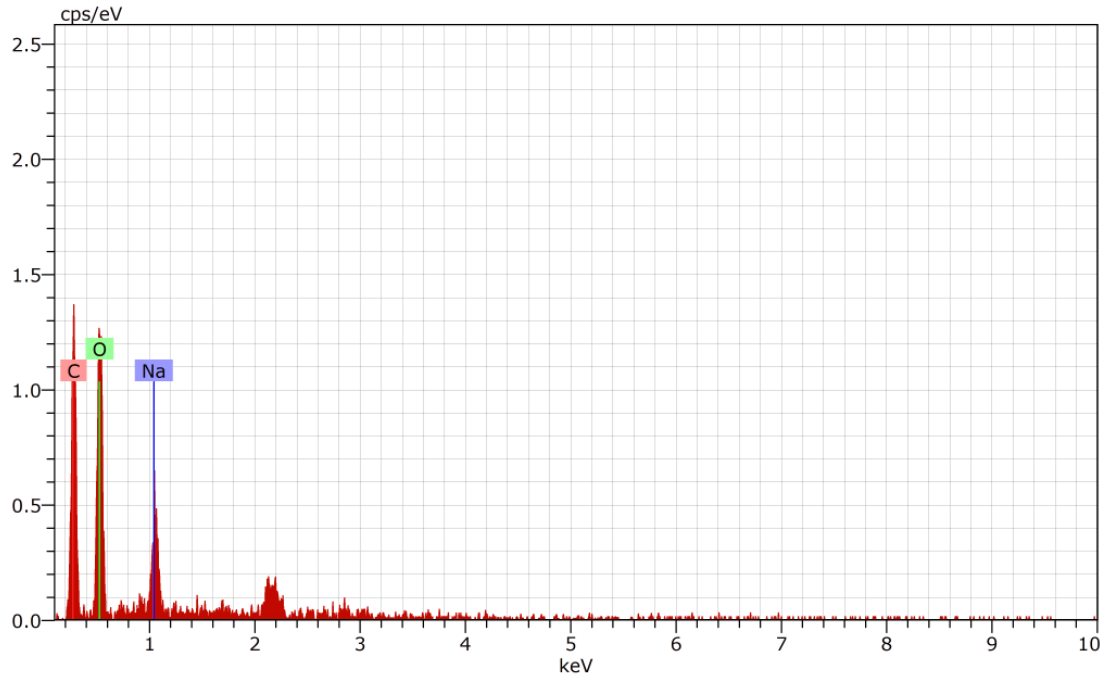
**Çizelge 4.19.** Grafen, Na-CMC film ve Na-CMC nanokompozit filmlerdeki element yüzdeleri.

Numune	%C	%O	%Na	%B
Grafen	100,00	-	-	-
Na-CMC	47,12	47,63	5,26	-
Na-CMC/HCl MG	48,78	45,22	6,01	-
Na-CMC/HNO <sub>3</sub> MG	48,61	45,49	5,90	-
Na-CMC/0,1 M BA-HCl MG	46,30	48,22	5,38	0,11
Na-CMC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	42,20	51,15	6,51	0,14

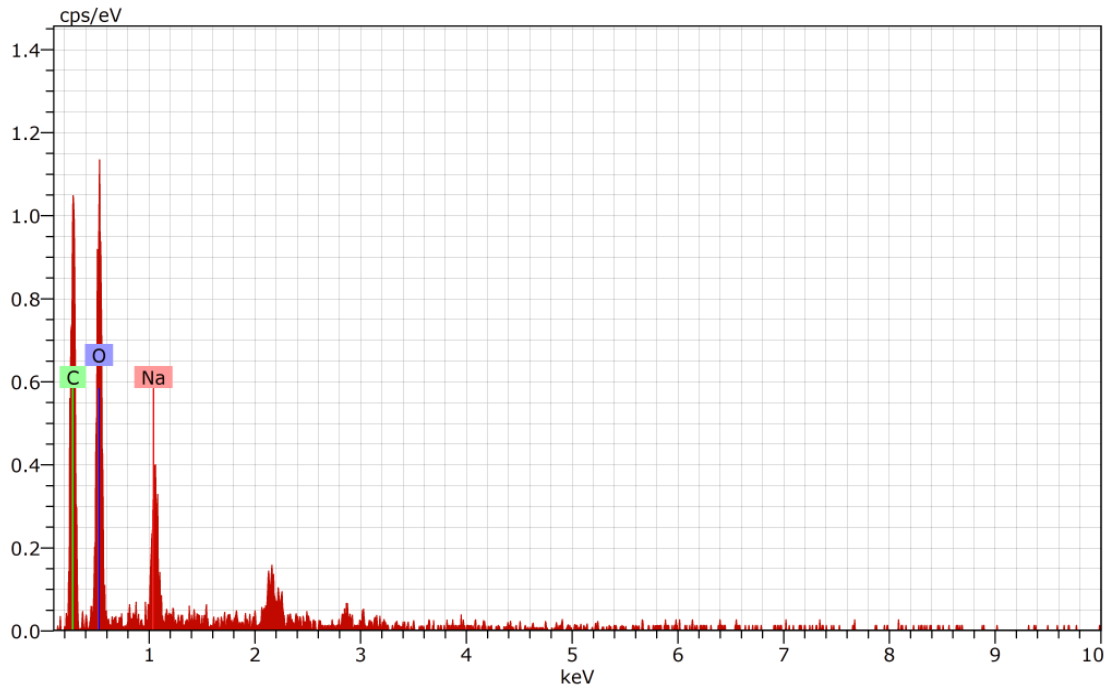
Şekil 4.53-4.57’de, Na-CMC film ve Na-CMC nanokompozit filmlere ait Enerji Dağılım (EDX) spektrumları verilmiştir.



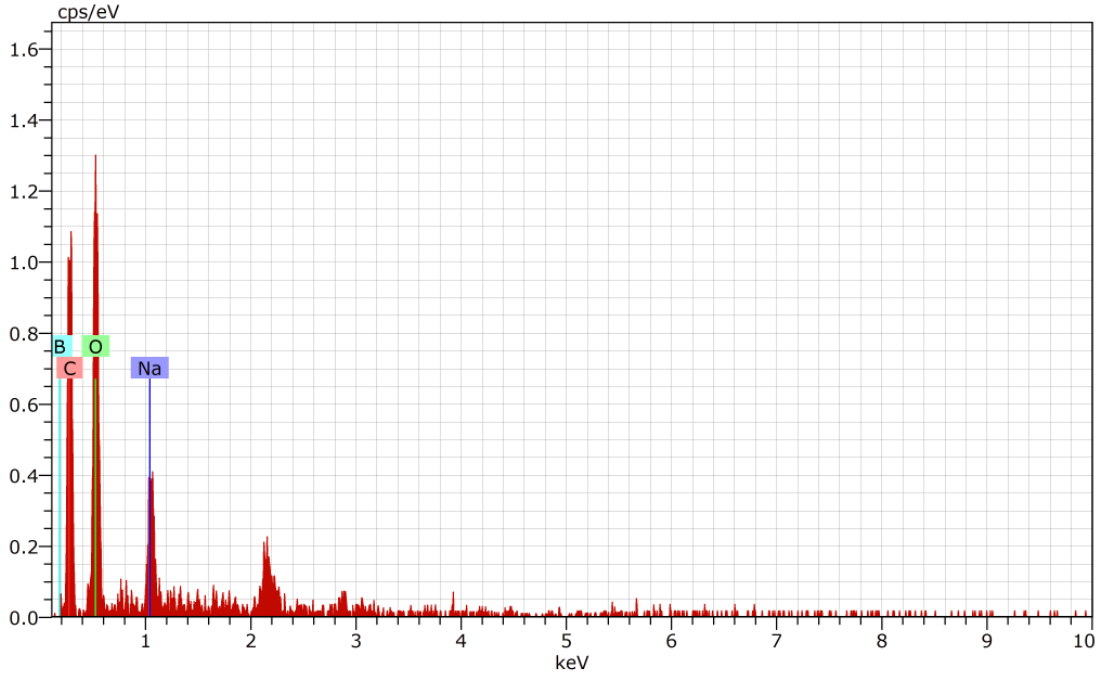
**Şekil 4.53.** Na-CMC filme ait EDX spektrumu.



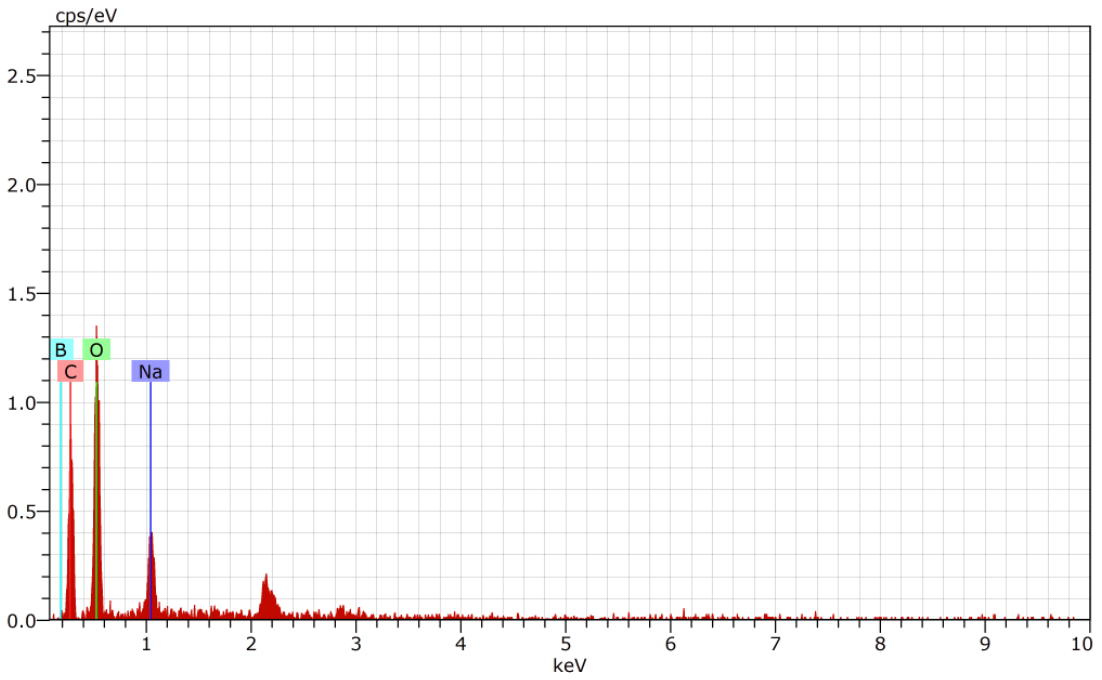
Şekil 4.54. Na-CMC/HCl modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.



Şekil 4.55. Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.



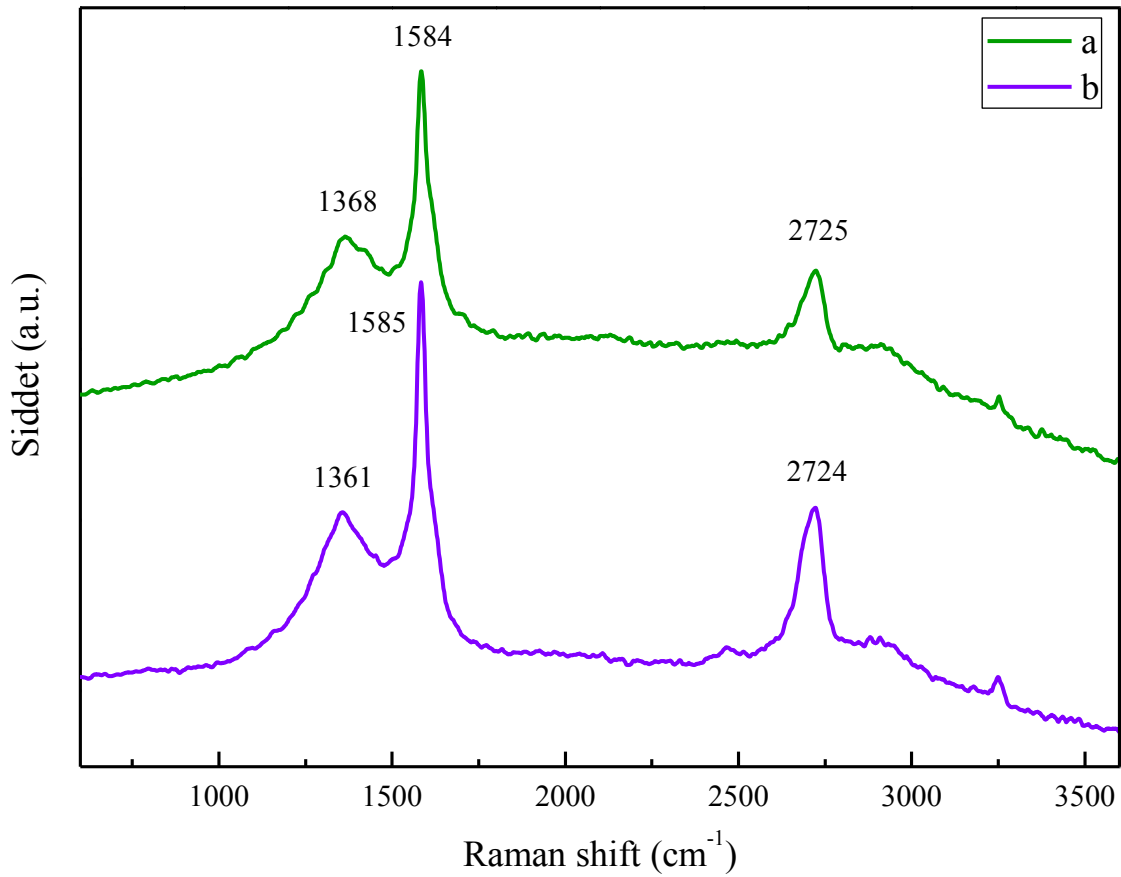
**Şekil 4.56.** Na-CMC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.



**Şekil 4.57.** Na-CMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.

#### 4.3.2.4. Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Raman Sonuçları

Şekil 4.58’de Na-CMC/0,1 M ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin Raman spektrumları verilmiştir. Asit modifikasyonu ve heteroatomun grafen yapısına dahil edilmesinin neden olduğu düzensiz karbon yapıları nedeniyle katkılı grafen nanokompozit filmler için 1368 cm<sup>-1</sup> ve 1361 cm<sup>-1</sup>’de D-bandı gözlenmiştir. Asit modifiye grafenin yapısına düşük derişimde borik asit ilavesi ile elde edilen nanokompozit filme ait Raman spektrumundaki en spesifik değişiklik D-bandının belirginleşerek şiddetinin artmasıdır (Şekil 4.58a).



**Şekil 4.58.** a) Na-CMC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı ve b) Na-CMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait Raman spektrumları.

Ek olarak, Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı, grafenin ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafenin I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranından daha büyüktür. Bu durum, selüloz matrisine bor katkılı asit modifiye grafenin ilave edilmesiyle elde edilen yapının, grafenden



daha fazla kusurlu bölgelere sahip olduğunu göstermektedir (Sheng ve ark., 2012). Grafen yapısına  $H_3BO_3$  katkılanmasıyla elde edilen nanokompozit filmlerin  $I_D/I_G$  oranının (0,50 ve 0,60) artması ve ortalama düzlem içi kristal boyutunun küçülmesi, grafen örgü yapısında daha fazla kusurlu bölgelerin varlığına işaret etmektedir (Çizelge 4.20). Bor katkılı grafenin G-bandı, katkı içermeyen karbona kıyasla daha yüksek dalga sayısına kayması beklendiğinden, yapıya bor atomu ilavesiyle G ve 2D-bandı dalga boylarında da kaymalar gözlenmiştir.  $H_3BO_3$  derişiminin artmasıyla, D-bandı daha düşük dalga sayılarına kaymıştır (Şekil 4.58b).  $H_3BO_3$  katkısı ile nanokompozit filmlerin Raman bandlarında gözlenen kaymalar, grafenin örgü yapısına bor atomunun dahil edildiğini göstermektedir.

**Çizelge 4.20.** Na-CMC/ $H_3BO_3$  katkılı  $HNO_3$  modifiye grafen nanokompozit filmlere ait Raman verileri.

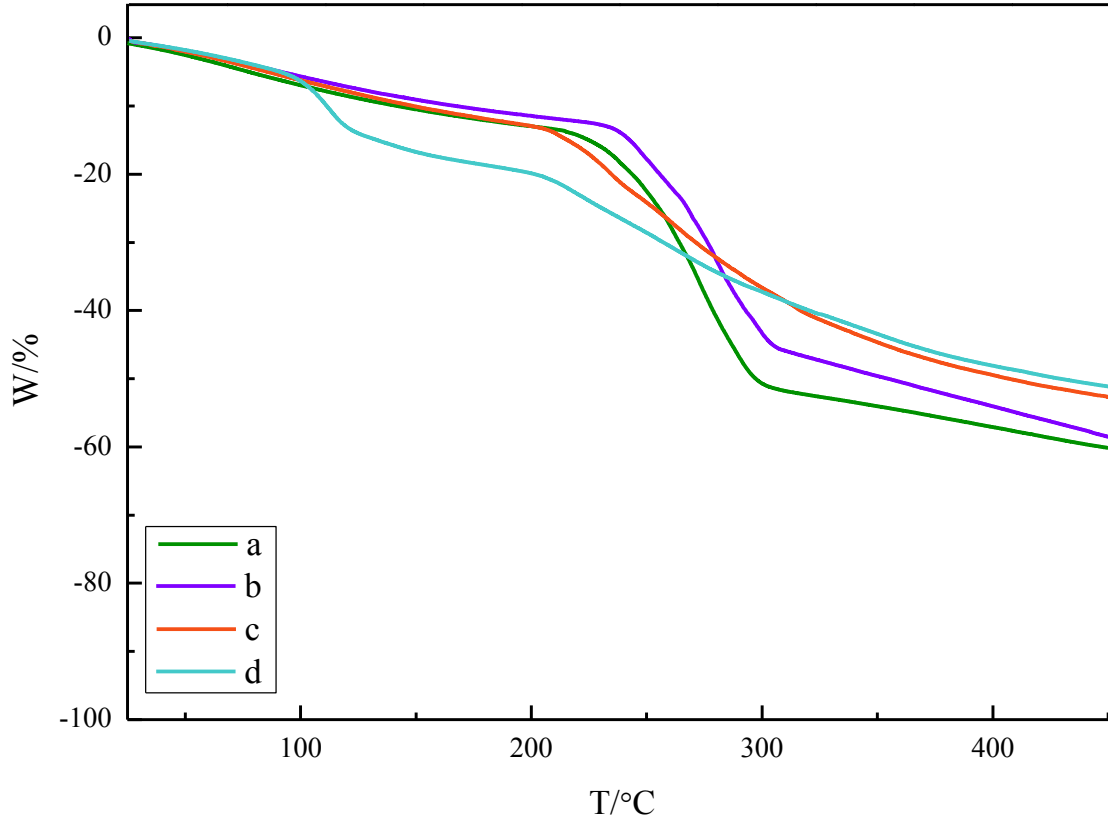
Numune	D-bandı ( $cm^{-1}$ )	G-bandı ( $cm^{-1}$ )	2D-bandı ( $cm^{-1}$ )	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$	$L_a$ (nm)
<b>Grafen</b>	1343	1576	2710	0,08	0,40	240
<b>BA-Grafen</b>	1375	1582	2721	0,35	0,40	55
<b><math>HNO_3</math> MG</b>	1355	1584	2729	0,28	0,47	68
<b>Na-CMC/<math>HNO_3</math> MG</b>	1366	1585	2718	0,55	0,53	35
<b>Na-CMC/0,1 M BA-<math>HNO_3</math> MG</b>	1368	1584	2725	0,60	0,53	32
<b>Na-CMC/0,5 M BA-<math>HNO_3</math> MG</b>	1361	1585	2724	0,50	0,51	38

#### 4.3.2.5. Na-CMC/ $H_3BO_3$ Katkılı $HNO_3$ Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları

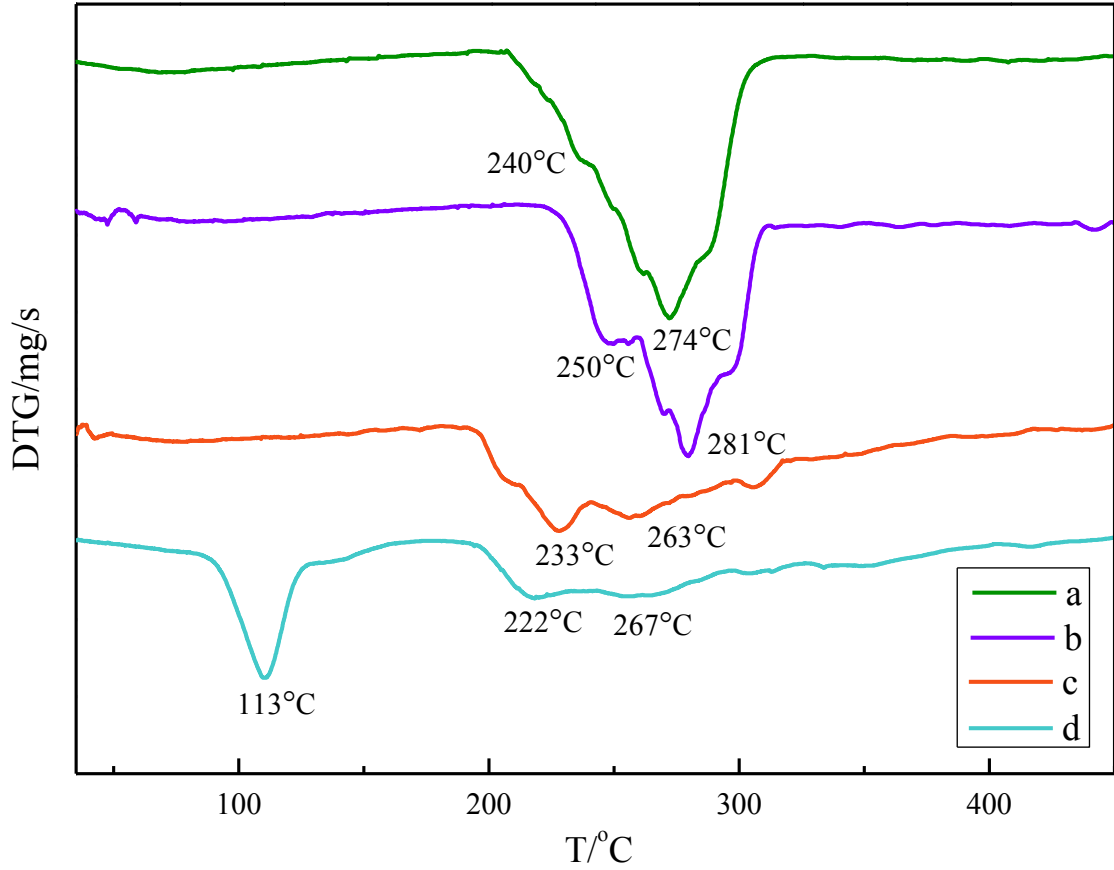
Şekil 4.59 ve 4.60'ta, sırasıyla, Na-CMC ve  $H_3BO_3$  katkılı nanokompozit filmler için TGA ve DTG eğrileri görülmektedir. Na-CMC ve Na-CMC nanokompozit filmler için, kademeli ağırlık kayıpları  $100^\circ C$ 'un altındaki düşük sıcaklıklarda bile gözlenmektedir. Bu sonuç, selüloz matrisinin güçlü hidrofilik yapıda olması sebebiyle, Na-CMC ve nanokompozit filmlerde yaklaşık olarak %13 kütle kaybına sebep olan fiziksel olarak adsorbe edilmiş suyun uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır (Chong, Xiang-Ying ve Dong-Hua, 2013).

Literatüre göre Na-CMC spesifik olarak, 200-350°C sıcaklık aralığında maksimum kütle kaybına sahiptir (Yadav ve ark., 2013). Genel olarak, 200-320°C sıcaklık aralığında, C–O–C eterik bağların kırılmasıyla birlikte selülozun ısıl bozunması ve Na-CMC'nin yapısında bulunan COO<sup>-</sup> grubunun karboksilasyonu ikinci basamak bozunmalar olarak gözlenmiştir (Şekil 4.59). Bu sıcaklık aralığında bütün numunelerde, yaklaşık olarak %35-40 kütle kaybı gerçekleşmektedir.

Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, Na-CMC/0,1 M ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA/DTG eğrileri, Na-CMC filmi ile karşılaştırıldığında, bozunma sıcaklıkları daha yüksek derecelere kaymaktadır. Na-CMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmi için, 100-200°C sıcaklık aralığında daha fazla kütle kaybı gerçekleşmiştir (Şekil 4.59d). Bunun sebebi olarak, özellikle yüksek derişimde H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkısının nanokompozit filmin nem tutma özelliğini artırması ve daha fazla adsorbe edilmiş nem/kararsız oksijen içeren fonksiyonel grubun ayrışması olduğu düşünülmektedir (Yuan ve ark., 2016). Na-CMC film, Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, Na-CMC/0,1 M ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için çalışılan sıcaklık aralığında toplam kütle kayıpları sırasıyla, %60,6, 59,82, 53,70 ve 51,62'dir (Çizelge 4.21). Na-CMC filme kıyasla, selüloz matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve artan derişimde H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesi ile toplam kütle kaybı yaklaşık %9 azalmıştır. Bu durum, heteroatom katkısının, selüloz yapısından ayrılmış uçucu ürünlerin salınmasını engellediğini göstermektedir. Bu sonuçlar, HNO<sub>3</sub> modifiye grafene bor katkılanmasının, nanokompozit filmlerin bozunmasını geciktirerek ısıl kararlılığını önemli ölçüde artırabileceği anlamına gelmektedir (Yuan ve ark., 2016).



**Şekil 4.59.** a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.



Şekil 4.60. a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.

Çizelge 4.21. Na-CMC film ve Na-CMC nanokompozit filmlere ait TGA verileri.

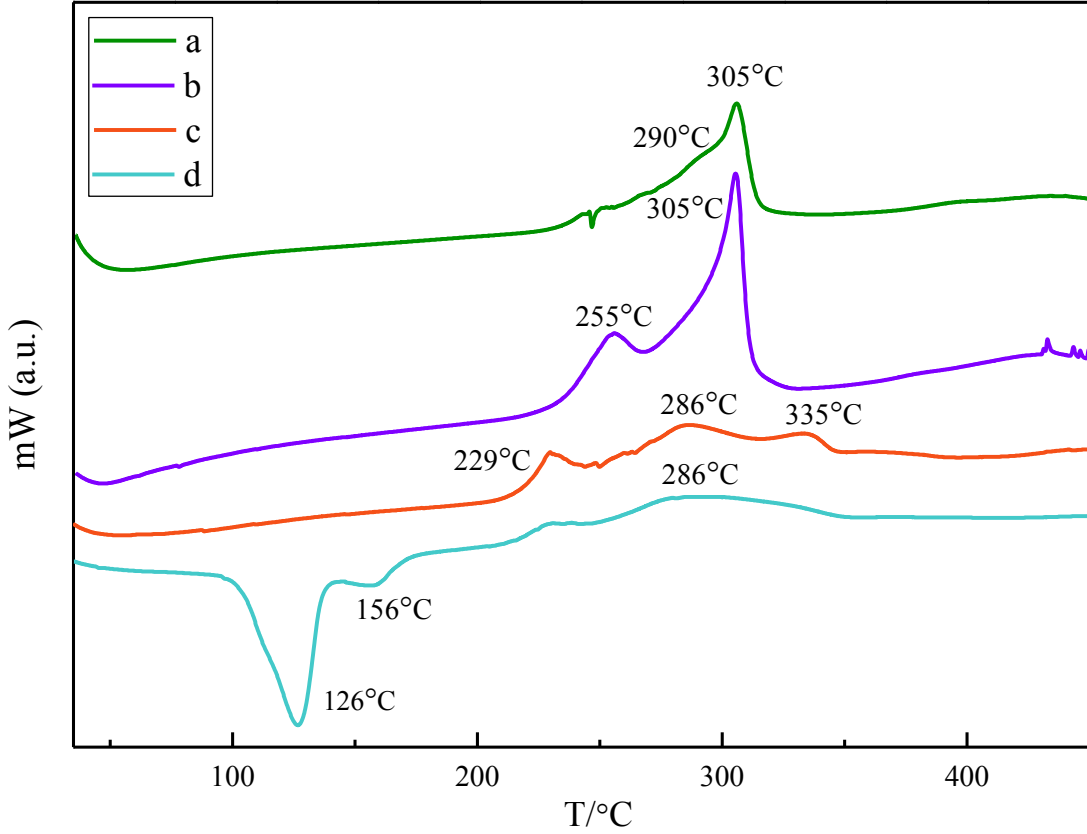
Numune	T <sub>max1</sub>	T <sub>max2</sub>	450°C'da toplam kütle kaybı (%)	450°C'da kalıntı (%)
Na-CMC	240	274	60,60	39,40
Na-CMC/HNO <sub>3</sub> MG	250	281	59,82	40,18
Na-CMC/0,1 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	233	263	53,70	46,30
Na-CMC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	222	267	51,62	48,38

#### 4.3.2.6. Na-CMC Nanokompozit Filmlere ait DSC Sonuçları

Bor katkılı ve katkısız HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin, nanokompozit filmlerde Na-CMC zincirinin segmental (parçasal) hareketi üzerindeki etkisi, DSC eğrileri ile incelenmiştir.

Şekil 4.61'de Na-CMC ve Na-CMC nanokompozit filmler için DSC eğrileri görülmektedir. Na-CMC iki aşamalı bir bozunma sürecine sahiptir. Na-CMC filminin DSC eğrisinde, endotermik geçişler, ana zincirin ısıl bozunmasını göstermektedir. 290°C'daki ekzotermik eğri, kristalin geçişi göstermektedir. İkinci aşamada ise 290-305°C sıcaklık aralığında erime gerçekleşmektedir. Bu adımı glikozidik bağların bölünmesi ile ilerleyen depolimerizasyon takip etmektedir. 350°C ve üzerindeki sıcaklıklarda, bozunmuş ürünlerin yanması gerçekleşmektedir (Biswal ve Singh, 2004; Sugama ve Butcher, 2010).

Nanokompozit filmlerdeki bor katkılı ve katkısız HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesine bağlı olarak, Na-CMC zincir hareketliliğinin etkilendiği görülmektedir. Bu sonuç, grafen ile selüloz arasındaki yüzey etkileşimleriyle, Na-CMC zincirlerinin segmental hareketini sınırlayan grafen nanopartiküllere Na-CMC'nin bağlandığı şeklinde açıklanabilir. 0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye nanokompozit filme ait DSC termogramının yüksek sıcaklığa (335°C) kayması, düşük derişimde bor katkılı asit modifiye grafen ile selüloz matrisi arasındaki gelişmiş yüzey etkileşimlerini göstermektedir. Ayrıca diğer numunelerden farklı olarak yüksek derişimde (0,5 M) bor katkılı asit modifiye grafenin selüloz yapısına katılması sonucunda, 126 ve 156°C sıcaklıklarda iki endotermik pik görülmektedir. 126°C'daki keskin endotermik pik, HBO<sub>2</sub>'nin formları arasındaki geçişi temsil etmektedir. 140-210°C sıcaklık aralığında H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> eriyerek B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e dönüşmektedir (Gaidukevic ve ark., 2018). Şekil 4.61d'de görülen 156°C'daki hafif endotermik pik B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumunu göstermektedir.



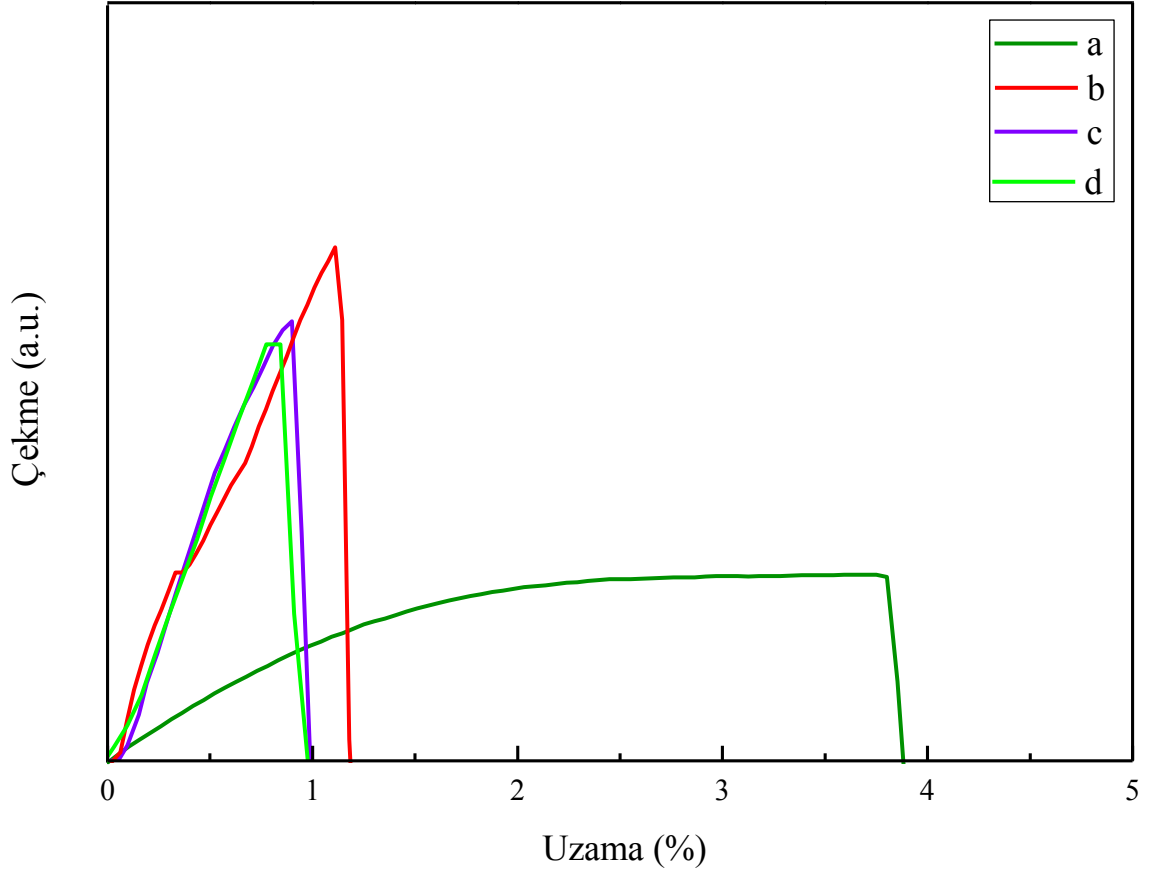
**Şekil 4.61.** a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri.

#### 4.3.2.7. Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Mekanik Test Sonuçları

Mekanik Test çalışmaları sonucunda elde edilen Na-CMC ve Na-CMC nanokompozit filmleri için çekme-uzama eğrileri Şekil 4.62'de verilmiştir. Na-CMC filmi, kopma noktasında minimum dayanıklılık göstermektedir (Şekil 4.62a). Bu sonuç, selüloz matrisinin uygulanan kuvvete karşı gösterdiği dayanımın düşük olmasıyla birlikte uzama miktarının yüksek olduğunu, yani esnek bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Yapıya az miktarda HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilave edilmesiyle elde edilen nanokompozit filminin esnekliği, yani uzaması azalmıştır. Ancak Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmi koparmak için daha yüksek kuvvet gerekmektedir, yani kopmaya karşı gösterdiği direnç artmıştır (Şekil 4.62b). Na-CMC selüloz matrisine grafen ilavesi ile kopma direncinin artması ve bununla ters orantılı olarak uzama miktarının azalması nanokompozit filminin, daha sert bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Dolayısıyla, yukarıdaki gözlemlerden yola çıkarak, HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin selüloz yapısına dahil edilmesinin sadece mekanik güçlendirmenin

değil, aynı zamanda Na-CMC matrisinin sertleşmesinden de sorumlu olduğu sonucuna varılabilir. Çekme dayanımının grafenin varlığına olan bu güçlü bağılılığı, biyopolimer matrisinde HNO<sub>3</sub> modifiye grafen tabakalarının moleküler seviyede homojen dağılımını göstermektedir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen kenarlarındaki fonksiyonel grupları içeren yüzey ve Na-CMC matrisi arasında etkin ara yüzey etkileşimleri nedeniyle Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin geliştirilmiş mekanik özellikler sergilediği düşünülmektedir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin selüloz zincir hareketliliğini kısıtlaması sebebiyle, Na-CMC filme kıyasla, elde edilen nanokompozit filmlerin doğası, sünek yapıdan sert yapıya doğru değişmektedir (Son, Rhee ve Park, 2015; Tang ve ark., 2012). Mekanik test sonuçları, Na-CMC matrisine çok az miktarda grafen ilavesiyle bile Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerinin geliştiğini göstermektedir.

HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin yapısına bor atomu katkısı sonucunda grafen örgüsünde kusur ve boşluklar oluşturulmaktadır. Bu nedenle katkısız grafene kıyasla, bor gibi heteroatom katkılı grafen numunelerin mekanik özellikleri nispeten zayıflamaktadır (Izadifar ve ark., 2017). Na-CMC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafen nanokompozit filmlere ait çekme-uzama eğrisi (Şekil 4.62c), yapıya bor atomu katkılanması sonucunda mekanik dayanımın hafifçe azaldığını göstermektedir. Buna ek olarak, HNO<sub>3</sub> modifiye grafene bor atomu katkılamak amacıyla öncü olarak kullanılan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> derişiminin artmasıyla (0,5 M), nanokompozit filminin kopma dayanımının kademeli olarak azaldığı görülmektedir (Şekil 4.62d). Genel olarak Na-CMC filme kıyasla, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesiyle nanokompozit filmler, mekanik olarak güçlü bir yapı sergilemektedir.



**Şekil 4.62.** a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait çekme-uzama eğrileri.

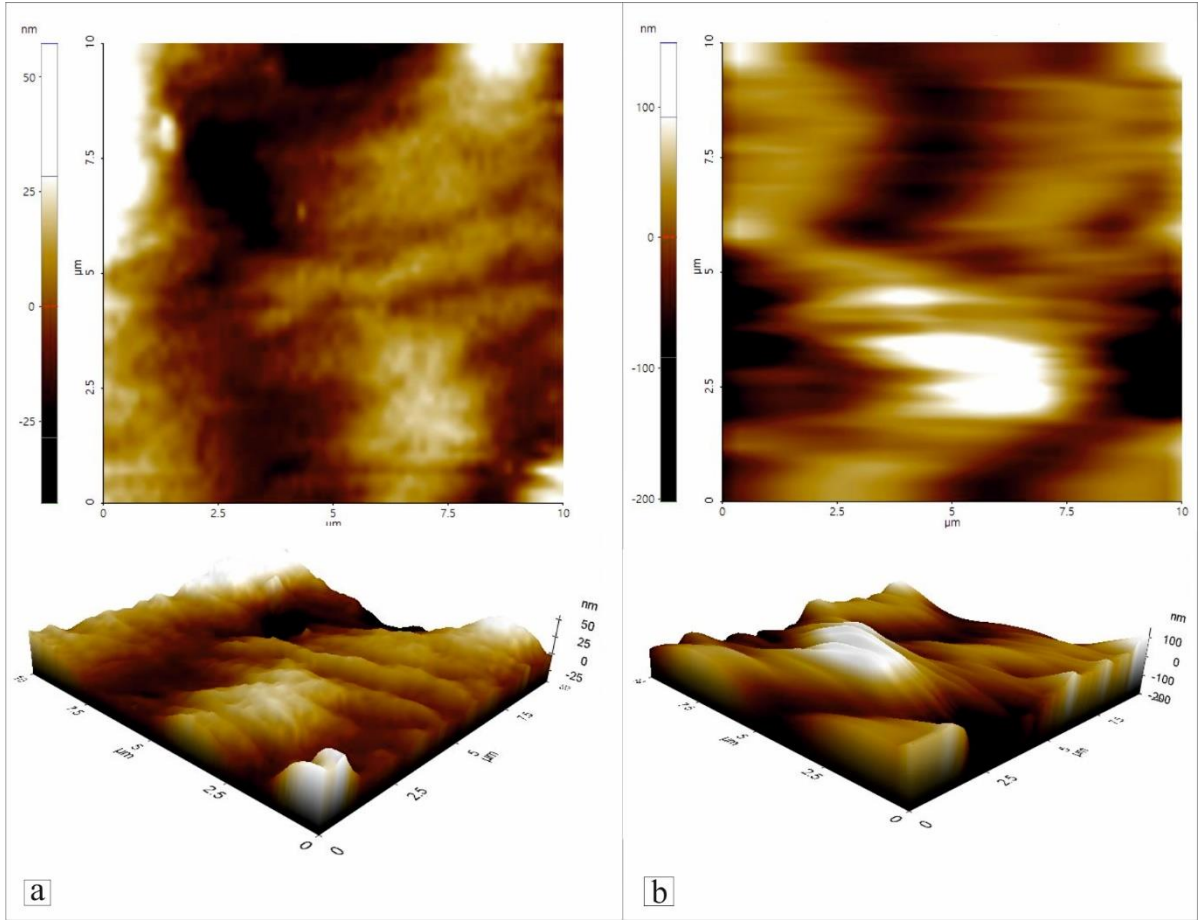
Nanokompozit filmler için Young modülü (elastisite modülü), tokluk gibi diğer mekanik özelliklerin hesaplanması için daha fazla deneysel veriye ihtiyaç duyulduğundan burada yer verilmemiştir. Tekrarlanabilir sonuçların elde edilebilmesi için daha büyük hacimli nanokompozit filmlerin eldesine devam edilecektir.

#### **4.3.2.8. Na-CMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait AFM Sonuçları**

Şekil 4.63'te Na-CMC/0,1 M ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait AFM görüntüleri verilmiştir. Na-CMC selüloz yapısına ilave edilen HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve artan borik asit derişimi ilavesiyle yüzey pürüzlülüğünün arttığı açıkça görülmektedir. Tipik AFM görüntüsü, özellikle yüksek derişimde H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile katkılanan HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilave edilmiş nanokompozit filmin düzlemsel bir yapıya sahip olduğunu ve birkaç katmanlı bir nanoyapı oluşturduğunu göstermektedir (Sheng ve ark.,



2012). Düşük derişimde  $H_3BO_3$  (0,1 M) kullanılarak bor atomu ile katkılanmış nanokompozit filmler için  $R_a$  ve  $R_q$  değerleri sırasıyla 18 ve 23 nm olduğu görülmüştür. Grafene katkılanan bor atomu derişiminin artmasıyla (0,5 M) nanokompozit filmlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri hafifçe artmıştır (Çizelge 4.22). Sonuç olarak Na-CMC/ $HNO_3$  modifiye grafen nanokompozit filme kıyasla,  $HNO_3$  modifiye grafenin yapısına bor atomu katkılanmasıyla hazırlanan Na-CMC filmin yüzey pürüzlülüğünün, yani yapısal düzensizliğin hafifçe arttığı gözlenmiştir.



**Şekil 4.63.** a) Na-CMC/0,1 M ve b) 0,5  $H_3BO_3$  katkılı  $HNO_3$  modifiye grafen nanokompozit filmlere ait iki (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri.

**Çizelge 4.22.** Na-CMC nanokompozit filmlere ait AFM verileri.

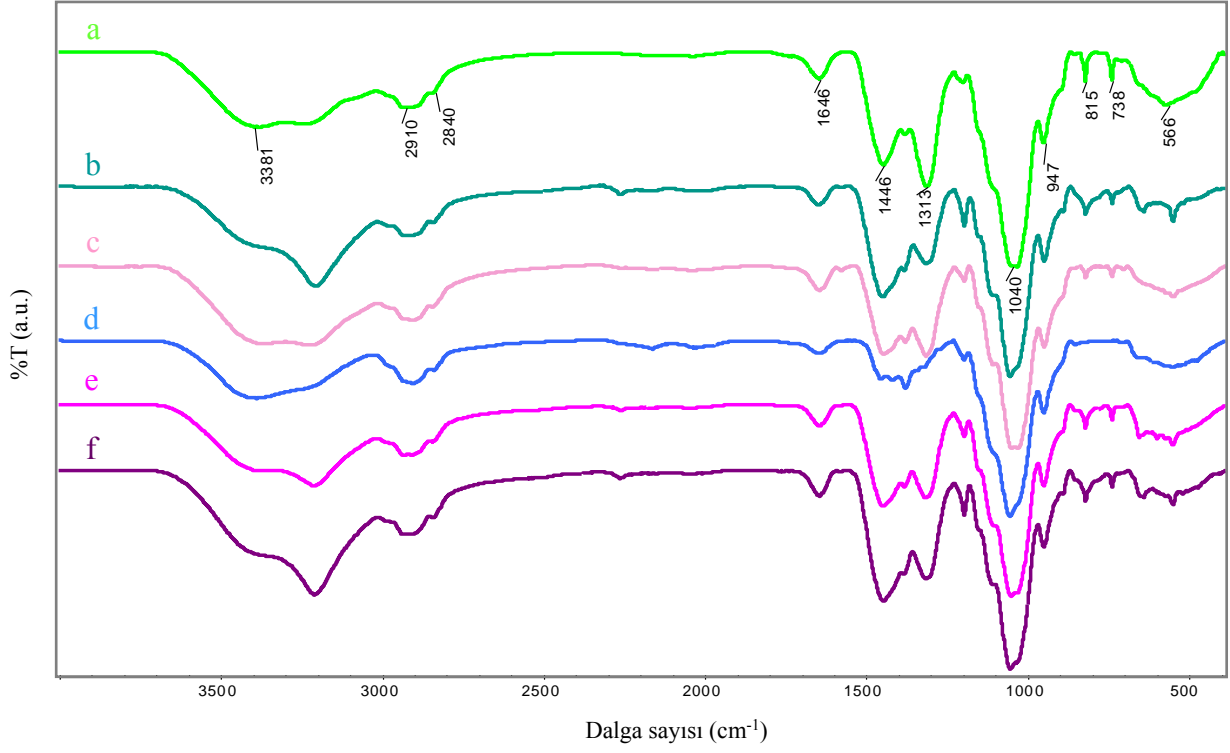
Numune	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>q</sub> (nm)
Na-CMC/HNO <sub>3</sub> MG	15	21
Na-CMC/0,1 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	18	23
Na-CMC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	29	37

#### **4.3.3. HPMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait Sonuçlar**

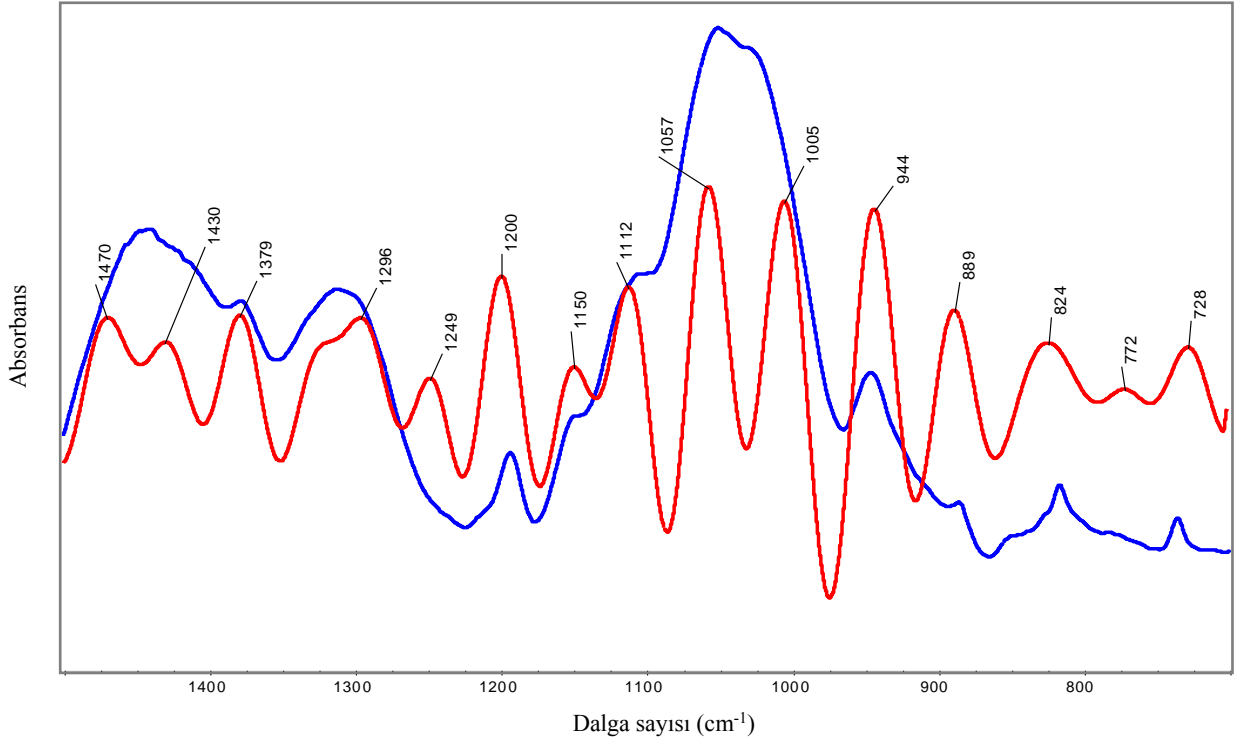
HPMC film, 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR, XRD, SEM-EDX, TGA ve DSC karakterizasyon sonuçları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

##### **4.3.3.1. HPMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait FT-IR Sonuçları**

Asit modifiye grafene bor atomu katkılanmak amacıyla yapıya 0,1 ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ilavesi ile elde edilen HPMC/grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları Şekil 4.64'te görülmektedir. HPMC film ve HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait FT-IR spektrumları da karşılaştırma amacıyla verilmiştir.



**Şekil 4.64.** a) HPMC film, b) HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen, e) HPMC/0,1 M ve f) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.

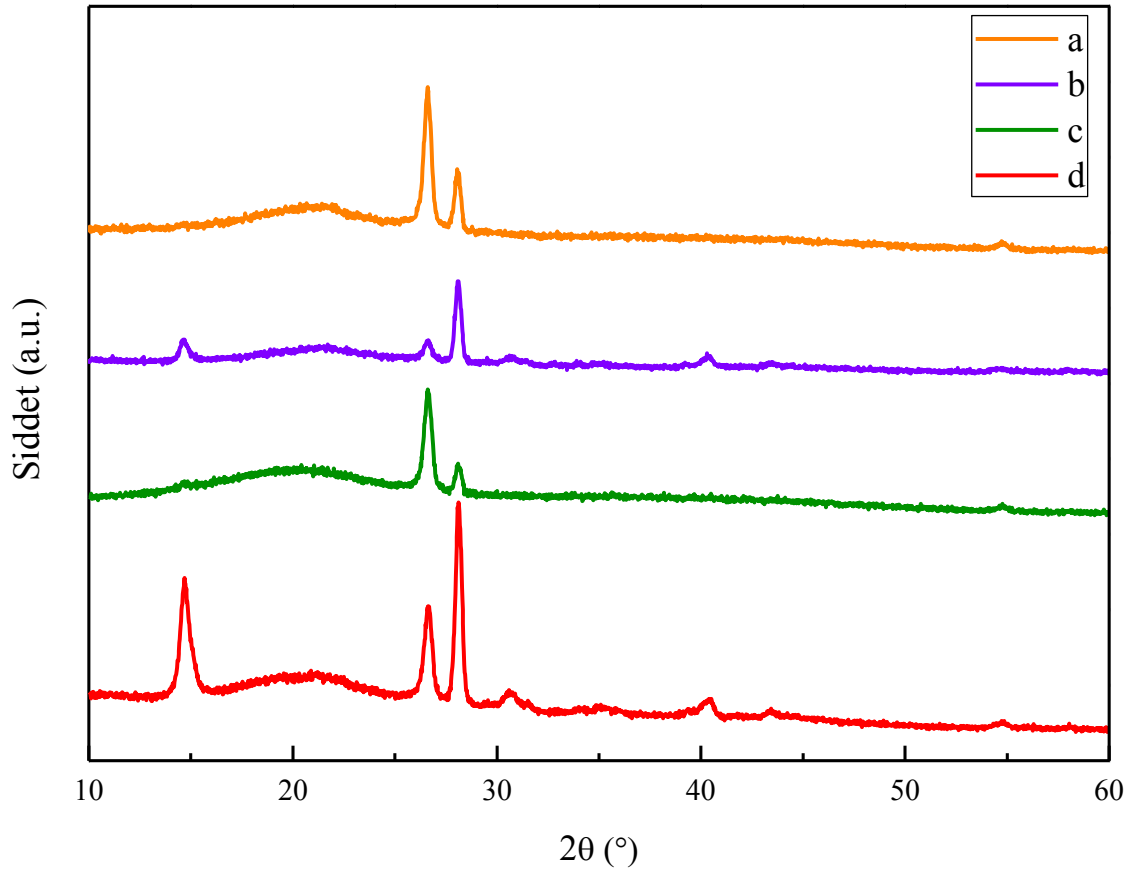


**Şekil 4.65.** HPMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait dekonvolüsyon işlem sonucu.

HPMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumlarında, grafen örgü yapısı içerisinde karbon atomları ile bor atomları yer değiştirmesi sonucu parmak izi bölgesi civarında hafif değişimler gözlenmektedir. Yapıya bor katkılı asit modifiye grafen eklenmesiyle 1446 cm<sup>-1</sup> civarındaki bandın (B–O asimetrik gerilme titreşimleri) şiddeti değişmektedir. 1040 cm<sup>-1</sup> civarında H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı spektrumlarda görülen keskin ve şiddetli absorpsiyon bandınının, selülozun eter grubu C–O gerilme ve bor katkılı grafenin B–C gerilme titreşimlerinin örtüşmesine karşılık geldiği düşünülmektedir. Spektrumlarda örtüşen ve karışık bandları aydınlatmak amacıyla, FT-IR bandları bütün spektrumlarda, spektrum çıkarma ve dekonvolüsyon işlemi ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.65'te, HPMC/0,5 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> grafen nanokompozit filme ait 1500-700 cm<sup>-1</sup> aralığında, band dekonvolüsyon spektrumu verilmiştir. Özellikle bu aralıkta, pik örtüşmeleri sebebiyle görülmeyen bandlar açıkça görülmektedir. Şekil 4.65'te HPMC nanokompozit filmin yapısında gözlenen bandlar, grafene bor katkısını doğrulamaktadır.

#### **4.3.3.2. HPMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait XRD Sonuçları**

Yapıya bor katkısı, grafendeki kristalin bölgelerde düzensizliğin artmasına sebep olmaktadır (Bo ve ark., 2013). Bu nedenle Şekil 4.66'da görülen HPMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen içeren nanokompozit filmlere ait XRD spektrumlarında, grafenin kristal yapısına ait pikin hafifçe genişlediği görülmektedir. Ayrıca grafenin yapısına katılanan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> derişiminin artmasıyla 2θ kırınım piki şiddetinin de düştüğü gözlenmiştir (Çizelge 4.23). 2θ açısındaki bu değişiklikler, grafenin altıgen kristal yapısına bor atomunun katıldığını göstermektedir. Tüm spektrumlarda görülen 2θ=21,5°deki yayvan pik, HPMC polimerinin amorf yapısını göstermektedir. Düşük derişimde bor katkılı numunelere kıyasla, yüksek derişimde bor katkılı nanokompozit filmlerde (Şekil 4.66b ve 4.66d) yaklaşık 2θ=28°deki şiddetli ve keskin pik ise H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün kristal yapısını temsil etmektedir (Shareef, Chidambaram ve Pasha, 2018). Genel olarak, selüloz yapısına asit modifiye grafenin eklenmesiyle HPMC'nin pik yoğunluğundaki azalma, yarı-kristalli yapının, grafenin varlığına bağlı olarak değiştiğini, yani grafenin yapıya katıldığını göstermektedir. Nanokompozit filmlerin XRD spektrumlarında grafen ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile ilişkili olarak görülen birçok kırınım piki, polimer çözeltisinin bir karışım çözeltisi olduğunu, HPMC ile bor katkılı grafen arasında güçlü çekim kuvvetlerinin varlığını ve HPMC selüloz matrisinde katkılı ve katkısız asit modifiye grafenin homojen dağılımını göstermektedir.



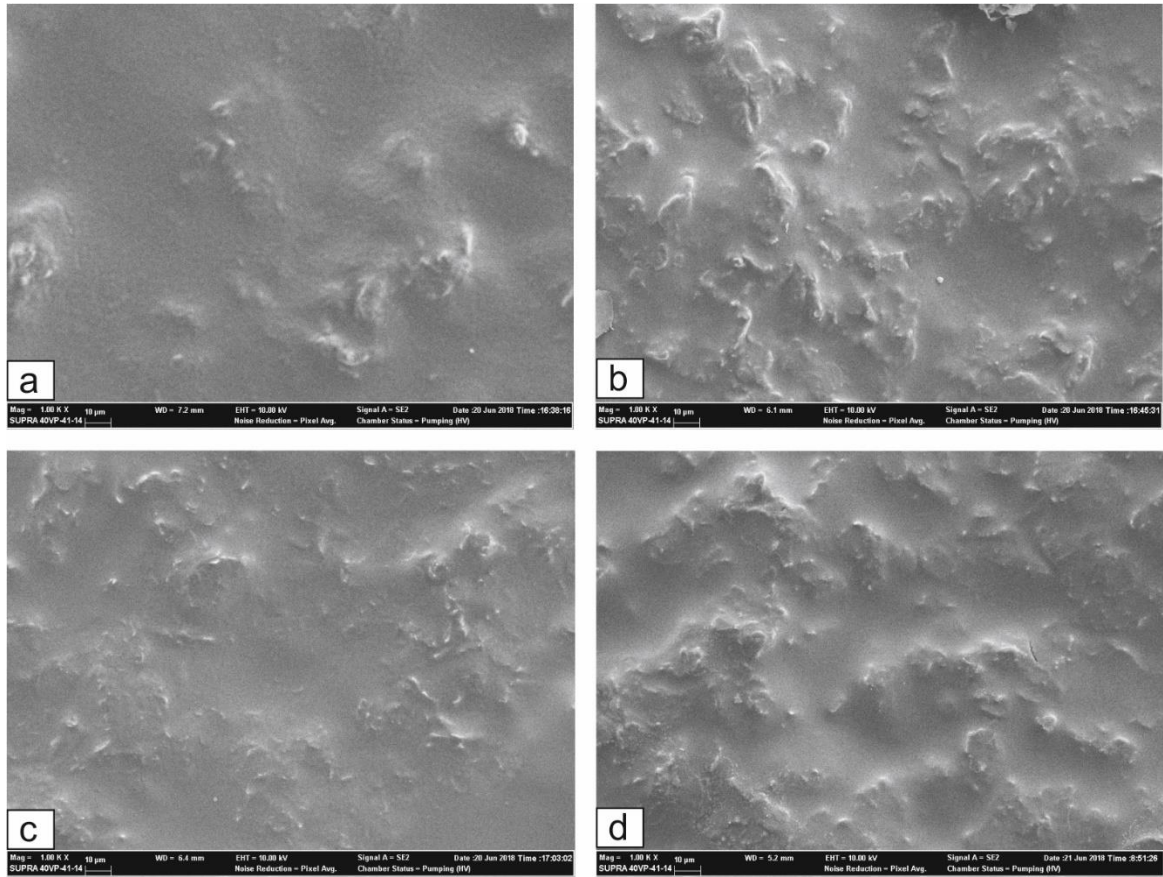
**Şekil 4.66.** a) HPMC/0,1 M ve b) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen ve c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları.

**Çizelge 4.23.** HPMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD verileri.

Numune	2θ (°)	Yükseklik [cts]	d-mesafesi [Å]
HPMC/0,1 M BA-HCl MG	26,5970	2805	3,3486
HPMC/0,5 M BA-HCl MG	26,6000	413	3,3480
HPMC/0,1 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	26,6100	2071	3,3469
HPMC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	26,6240	1990	3,3453

#### 4.3.3.3. HPMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı Asit Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait SEM Sonuçları

HPMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri grafenin dalgalı yapısındaki çok az artış ile bor atomunun yapıya dahil edildiğini göstermektedir (Şekil 4.67). Katkılanma sonrasında grafenin kırışık yüzey morfolojisinin çok fazla değişmediği görülmektedir. HPMC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlere bor katkılanması sonucunda elde edilen SEM görüntüleri, nanokompozit filmlerin içyapısının nispeten daha yoğun bir hal aldığı göstermektedir. Selüloz matrisine ilave edilen asit modifiye grafen miktarı ve HPMC'nin hacimli fonksiyonel grupları sebebiyle, grafen ile HPMC selüloz matrisi arasındaki ara yüzey etkileşimleri SEM ile açık bir şekilde görüntülenemese bile, borik asit ilavesi ile bor atomunun nanokompozit film yapısına katıldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.67. a) HPMC/0,1 M ve b) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye ve c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait SEM görüntüleri.

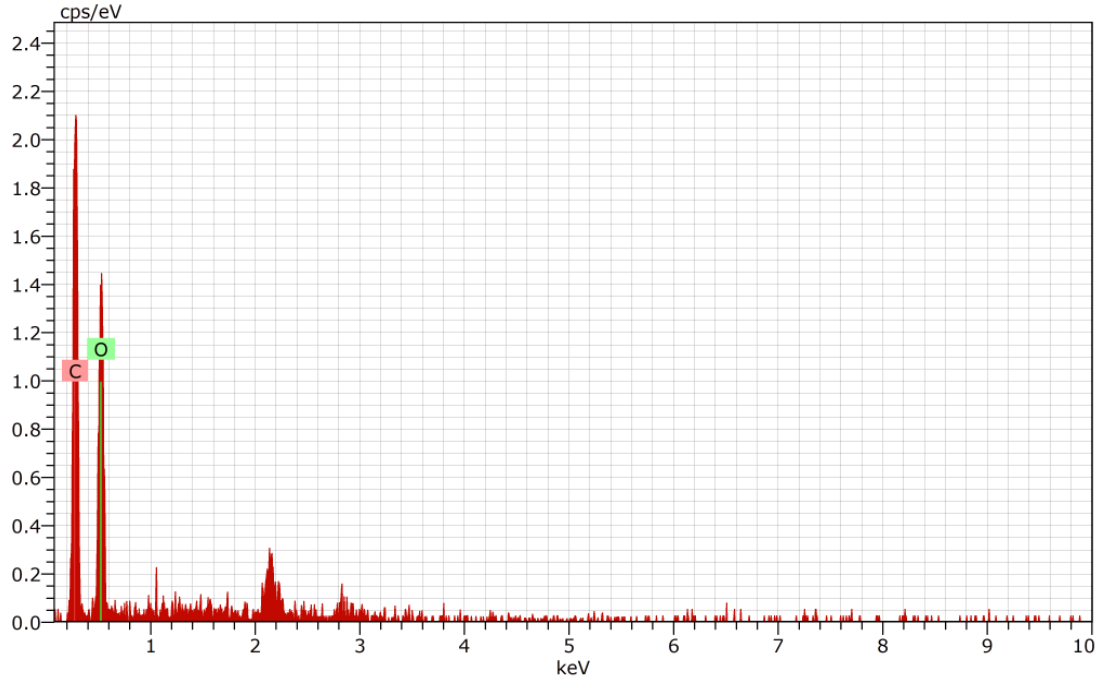
#### 4.3.3.3.1. Grafen, HPMC film ve HPMC Nanokompozit Filmlere ait Karşılaştırmalı EDX Sonuçları

Grafen ve HPMC/asit modifiye grafen nanokompozit filmlerin yapısındaki C ve O içerikleri (%) Çizelge 4.24'te verilmiştir. HPMC selüloz yapısına HCl modifiye grafen ilavesi, nanokompozit filmdeki C atomu yüzdesinin artmasına sebep olmuştur. Nanokompozit film yapısındaki O atomu yüzdesi HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile %40,81'den %42,12'ye hafifçe artmıştır. Nanokompozit filmlere düşük ve yüksek derişimde bor atomu katkıları da EDX ile ölçülebilmştir.

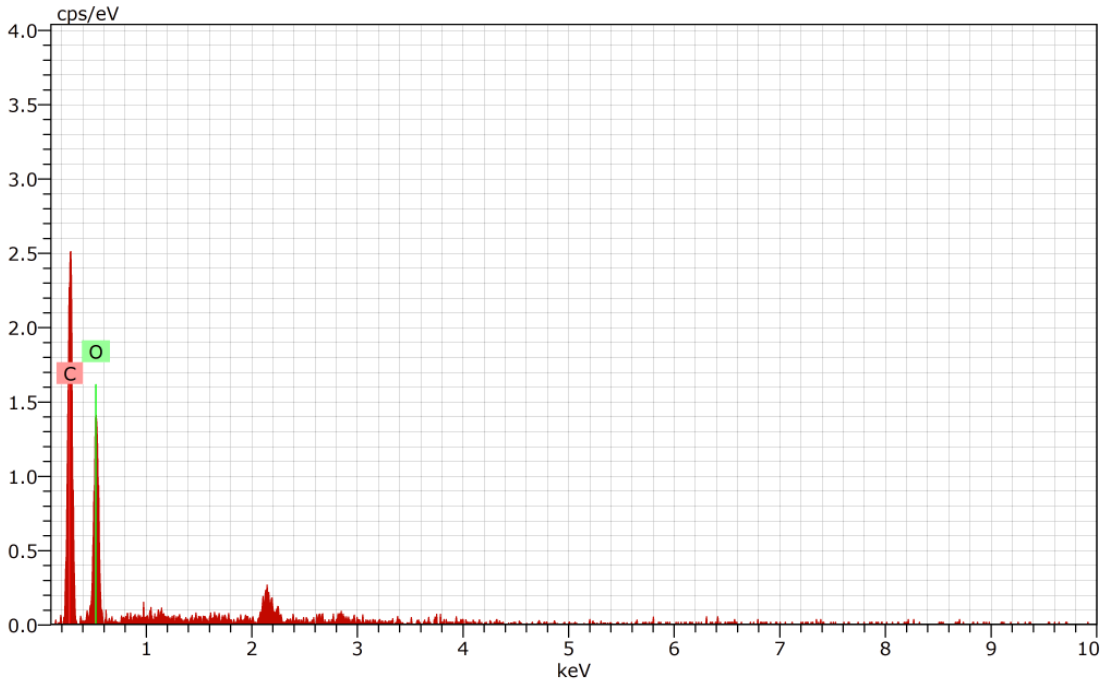
Çizelge 4.24. Grafen, HPMC film ve HPMC nanokompozit filmlerdeki element yüzdeleri.

Numune	%C	%O	%B
Grafen	100,00	-	-
HPMC	57,38	42,62	-
HPMC/HCl MG	59,19	40,81	-
HPMC/HNO <sub>3</sub> MG	57,88	42,12	-
HPMC/0,1 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	55,96	43,62	0,42
HPMC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	51,39	47,08	1,53

Şekil 4.68-4.72'de, HPMC film ve HPMC nanokompozit filmlere ait Enerji Dağılım (EDX) spektrumları verilmiştir.

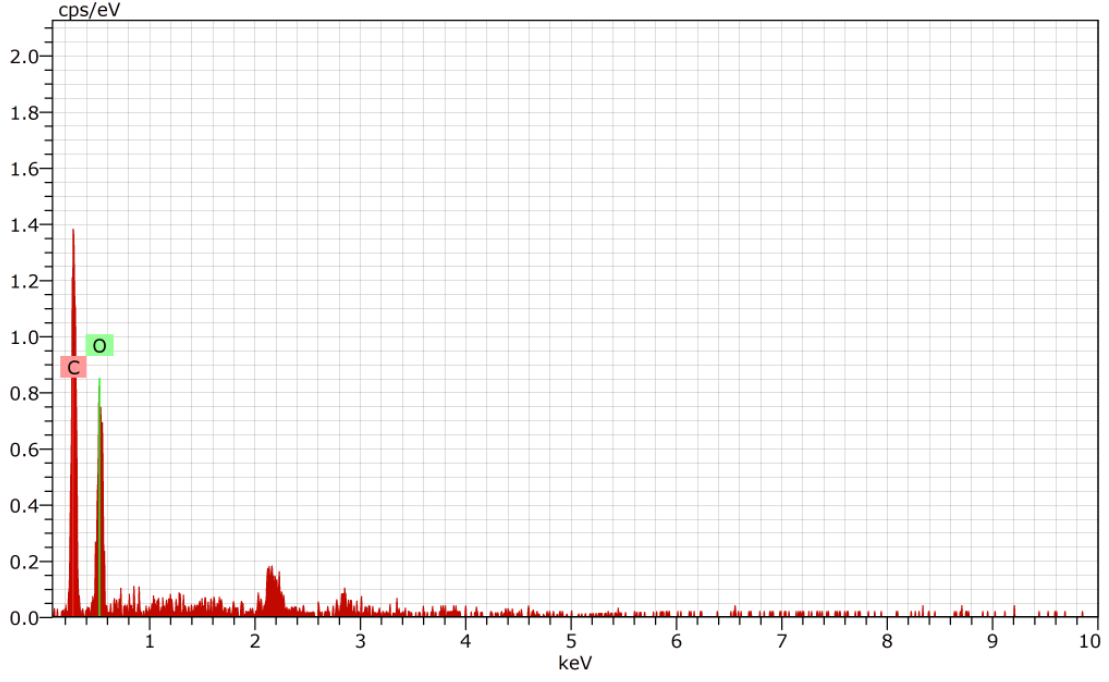


Şekil 4.68. HPMC filme ait EDX spektrumu.

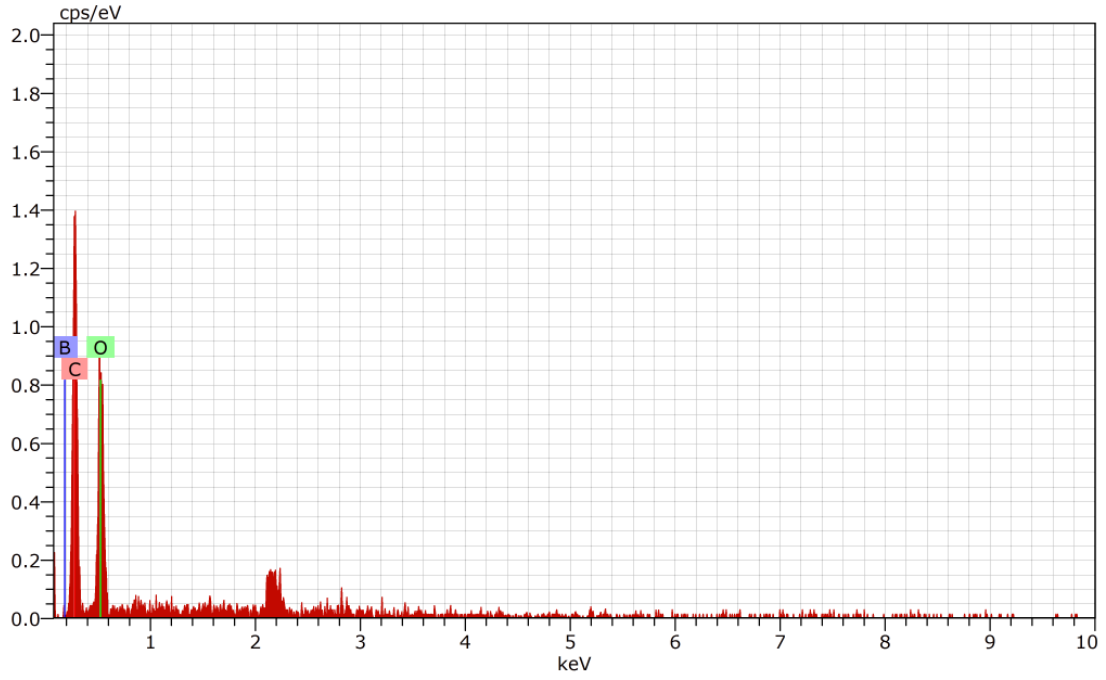


Şekil 4.69. HPMC/HCl modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.

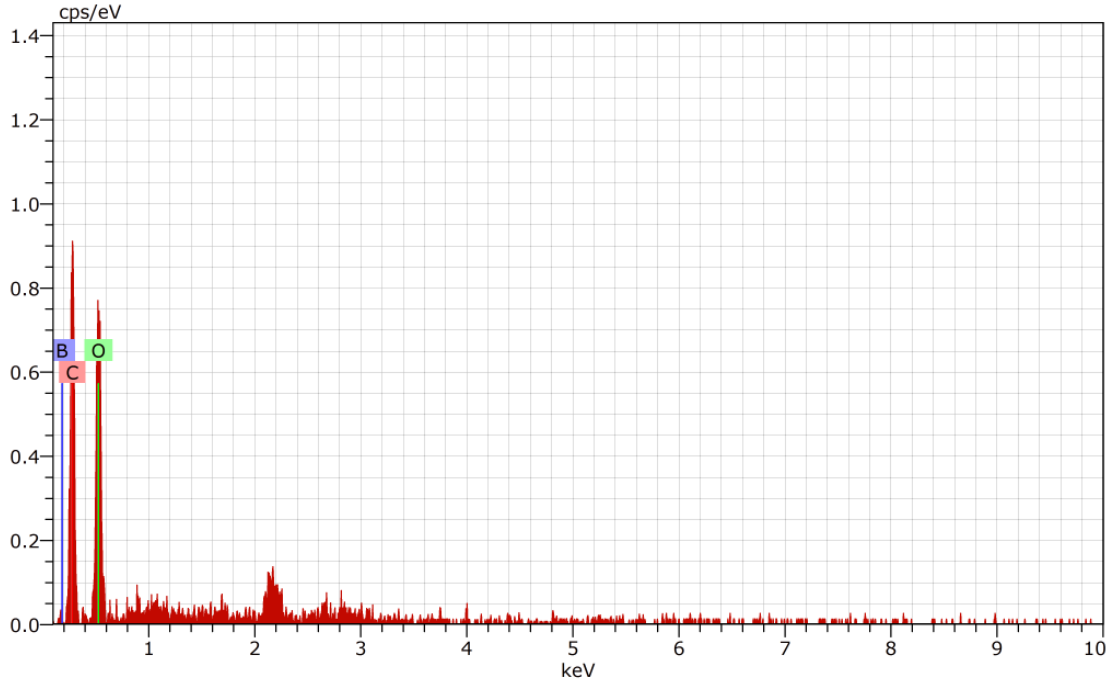




Şekil 4.70. HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.



Şekil 4.71. HPMC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.



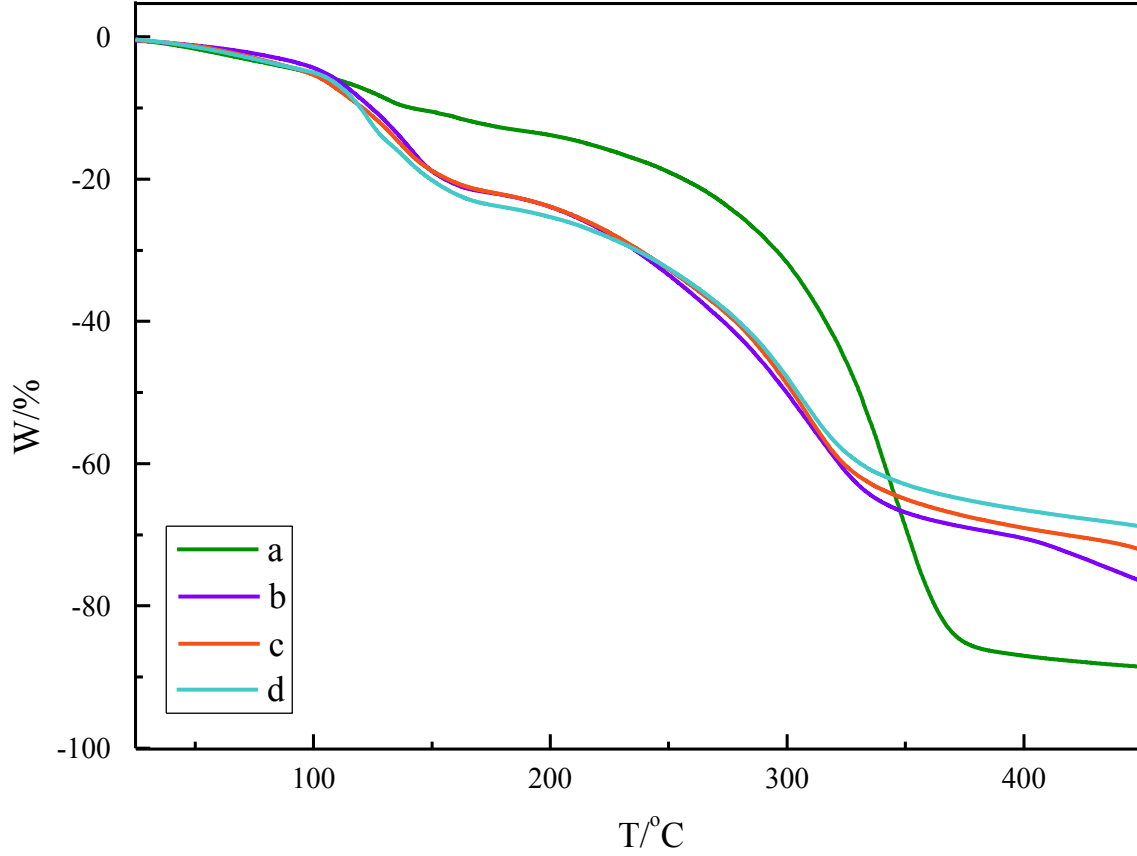
**Şekil 4.72.** HPMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait EDX spektrumu.

#### 4.3.3.4. HPMC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Katkılı HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlere ait TGA Sonuçları

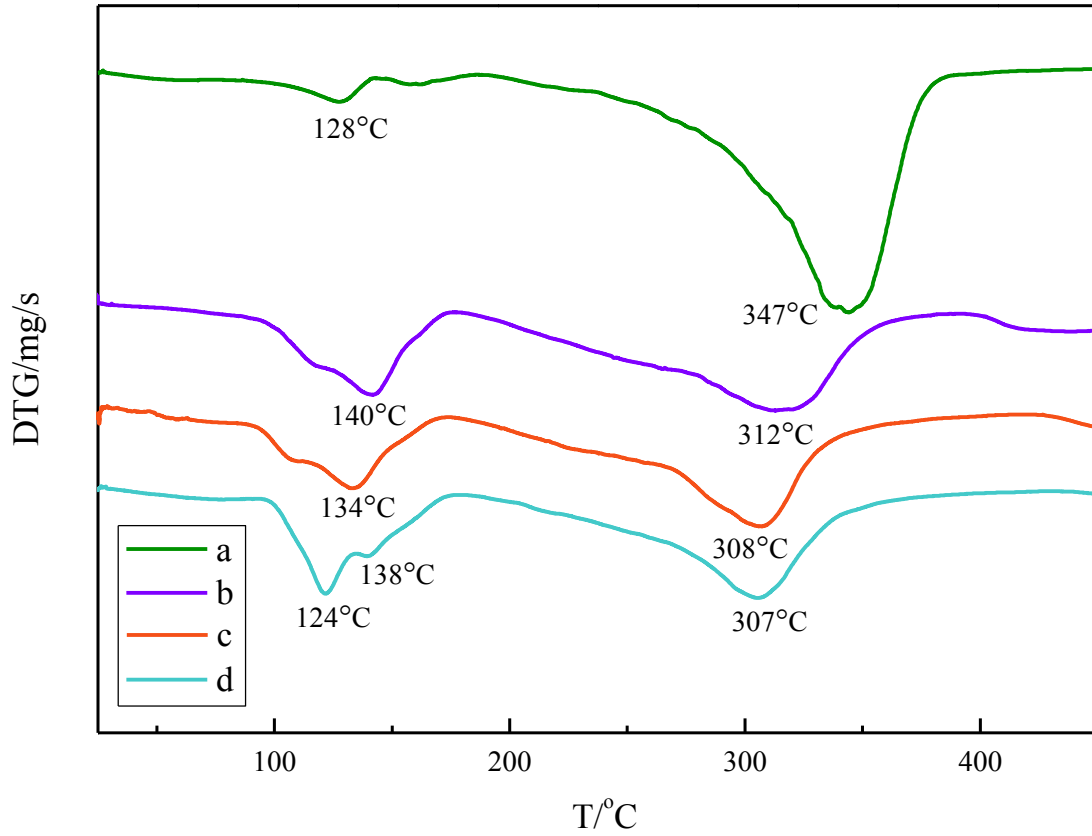
HPMC ve HPMC nanokompozit filmler için Şekil 4.73 ve Şekil 4.74'te sırasıyla, TGA ve DTG eğrileri görülmektedir. 100°C'un altındaki ilk kütle kaybı, numunelerin adsorbe ettiği suyun dehidrasyonunu göstermektedir. 100-150°C sıcaklık aralığında HPMC'ye kıyasla nanokompozit filmlerde görülen daha yüksek kütle kaybı, bor katkısı sebebiyle, karışım numunelerinin daha fazla nem çekici özellikte olmasıyla ilişkilendirilmektedir. Bu sıcaklık aralığında, oksijen içeren kararsız fonksiyonel grupların ayrışması söz konusudur. HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve HPMC/0,1 M ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmler için üç basamaklı bozunma ve ayrışma aşamaları daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. Bor katkısız numune 150°C'da ayrışmaya başlarken, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı numuneler yaklaşık olarak 170°C'da ayrışmaya başlamıştır (Deshmukh ve ark., 2016).

HPMC'nin yapısal ayrışmasına karşılık gelen başlıca kütle kayıpları, yaklaşık 200–400°C sıcaklık aralığında gözlenmiştir (Şekil 4.74). HPMC'nin toplam kütle kaybının, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin yapıya dahil edilmesi ile %88,75'ten %70,74'e azaldığı

görülmüştür (Çizelge 4.25). Isıl analiz sonuçları, bor katkılı grafenin selüloz yapısına dahil edilmesiyle elde edilen nanokompozit filmler için ısıl kararlılığın, HPMC filminin ısıl kararlılığından daha iyi olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.73.** a) HPMC film, b) HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.



Şekil 4.74. a) HPMC film, b) HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.

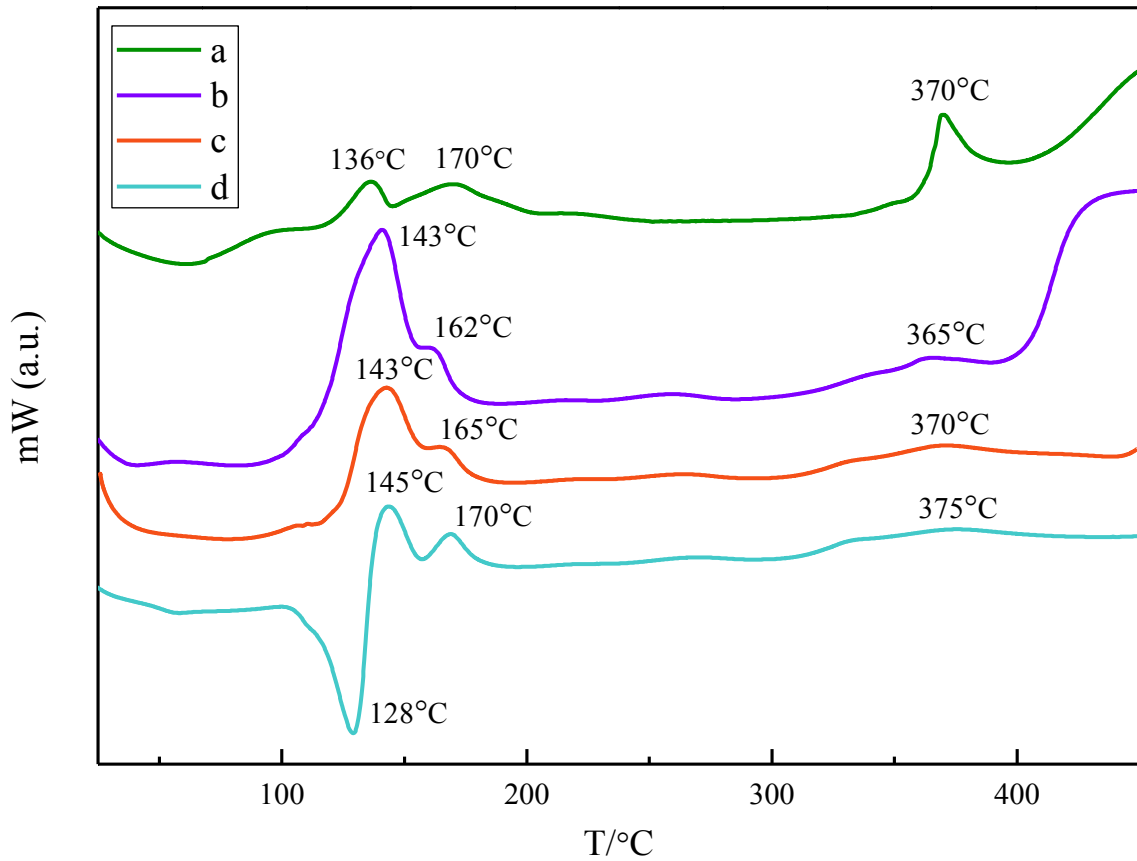
Çizelge 4.25. HPMC film ve HPMC nanokompozit filmlere ait TGA verileri.

Numune	T <sub>max1</sub>	T <sub>max2</sub>	450°C'da toplam kütle kaybı (%)	450°C'da kalıntı (%)
HPMC	128	347	88,75	11,25
HPMC/HNO <sub>3</sub> MG	140	312	79,31	20,69
HPMC/0,1 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	134	308	75,08	24,92
HPMC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	124	307	70,74	29,26

#### 4.3.3.5. HPMC Nanokompozit Filmlere ait DSC Sonuçları

Şekil 4.75'te HPMC film ve HPMC nanokompozit filmler için DSC termogramları görülmektedir. HPMC filmi için, 136-170°C sıcaklık aralığında ana zincirin ısıl ayrışması,

370°C’da ise glikozidik bağların açılmasıyla bozunma gerçekleşmektedir (Şekil 4.75a). Selüloz yapısına HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve artan derişimde H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katılmasıyla piklerde yüksek sıcaklıklara doğru kaymalar gözlenmiştir. Ayrıca, HPMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filme ait DSC termogramında (Şekil 4.75d) 128°C’da gözlenen şiddetli endotermik pik, HBO<sub>2</sub>’nin monotropik formlarının geçişini temsil etmektedir. HPMC, amorf ve kristal bölgelere sahip, yarı kristalin yapıda bir biyopolimerdir. HPMC yapısına grafen ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katılması sonucunda selüloz yapısının kristalin fazı güçlenmektedir. Kristalin faz, polimerin mekanik ve ısıl olarak daha kararlı olmasını sağlamaktadır (Rani ve ark., 2015). Sonuç olarak, polimer matrisine grafen ve bor katkı grafen ilavesi sonucunda sıcaklık geçişlerinin daha yüksek sıcaklıklara hafifçe kaydığı, erime sıcaklıklarının arttığı ve dolayısıyla nanokompozit filmlerin ısıl olarak daha kararlı bir yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



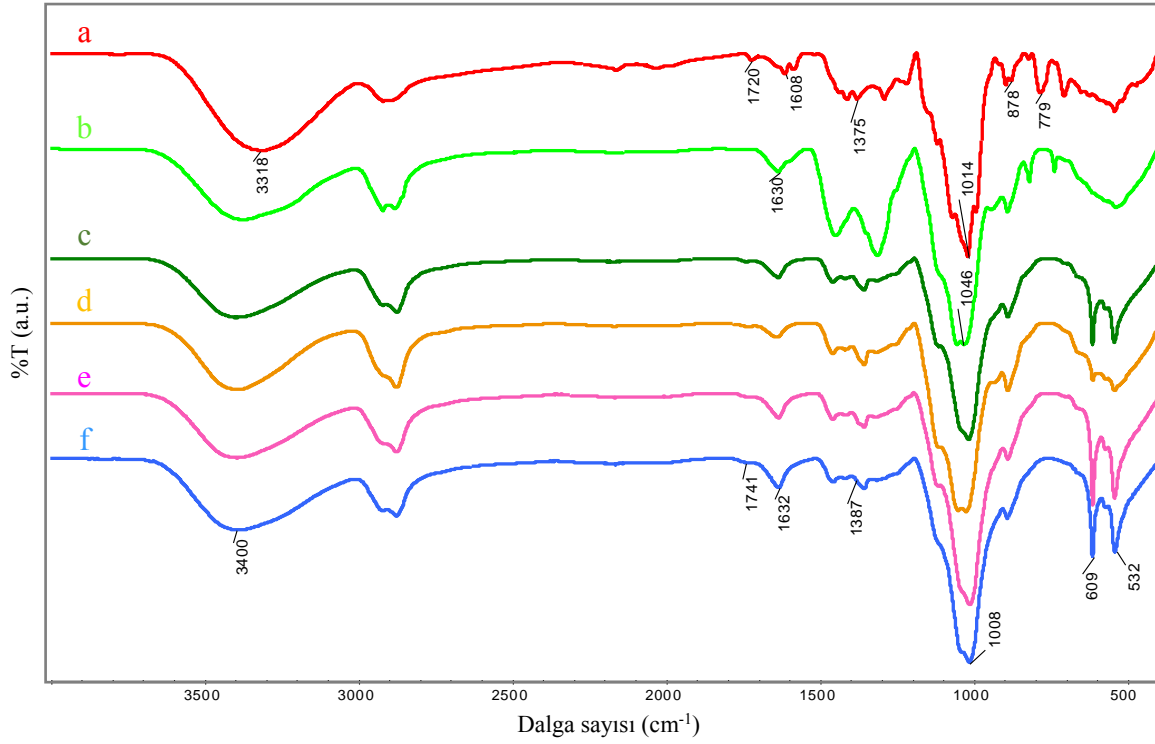
**Şekil 4.75.** a) HPMC film, b) HPMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) HPMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri.

#### 4.4. Uygulama Alanları

Benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde umut verici nanomalzemelerden biri olan grafen, elektronik, optik, çevre ve biyomedikal gibi çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Bu çalışmada, grafen ve borun birlikte selüloz matrisine katıldıktan sonra performanslarını gözlemek amacıyla kontrollü ilaç salımı ve elektriksel iletkenlik olmak üzere iki farklı uygulama alanında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Selüloz/grafen (bor) nanokompozit filmlerin her iki alanda da potansiyel kullanıma sahip olabileceği ortaya konulmuştur.

##### 4.4.1. Kontrollü İlaç Salım Sonuçları

Tez çalışmasının bu bölümünde, 2-HEC ve Na-CMC matrisinde elde edilen nanokompozit filmlerin kontrollü ilaç salım davranışları incelenmiştir. Bu amaçla bir kemoterapi ajanı olan *doksorubisin* (DOXO) ilacı kullanılmıştır. İlaç salım testlerinin ilk aşamasında, pH 7,40 PBS tamponunda hazırlanan 120 ppm DOXO çözeltisine konulan nanokompozit filmler, adsorpsiyon yoluyla DOXO yüklenmiştir. İkinci aşamada ise DOXO yüklü nanokompozit filmler, pH 4,50 ve 7,40 tampon çözeltilerinde bekletilmek ve belirli sürelerde alınan örneklerin UV-vis spektrofotometresinde 484 nm dalga boyunda absorbanı ölçülmek suretiyle ilaç salımı izlenmiştir. DOXO yüklü 2-HEC ve Na-CMC ve bunların nanokompozit filmlerinin yapısal özellikleri FT-IR, ısıl özellikleri ise TGA/DTG ve DSC yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar, DOXO içermeyen örneklerle karşılaştırılmıştır.



**Şekil 4.76.** a) DOXO, b) 2-HEC film ve sırasıyla, DOXO adsorplanmış, c) 2-HEC film, d) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, e) 2-HEC/0,1 M ve f) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.

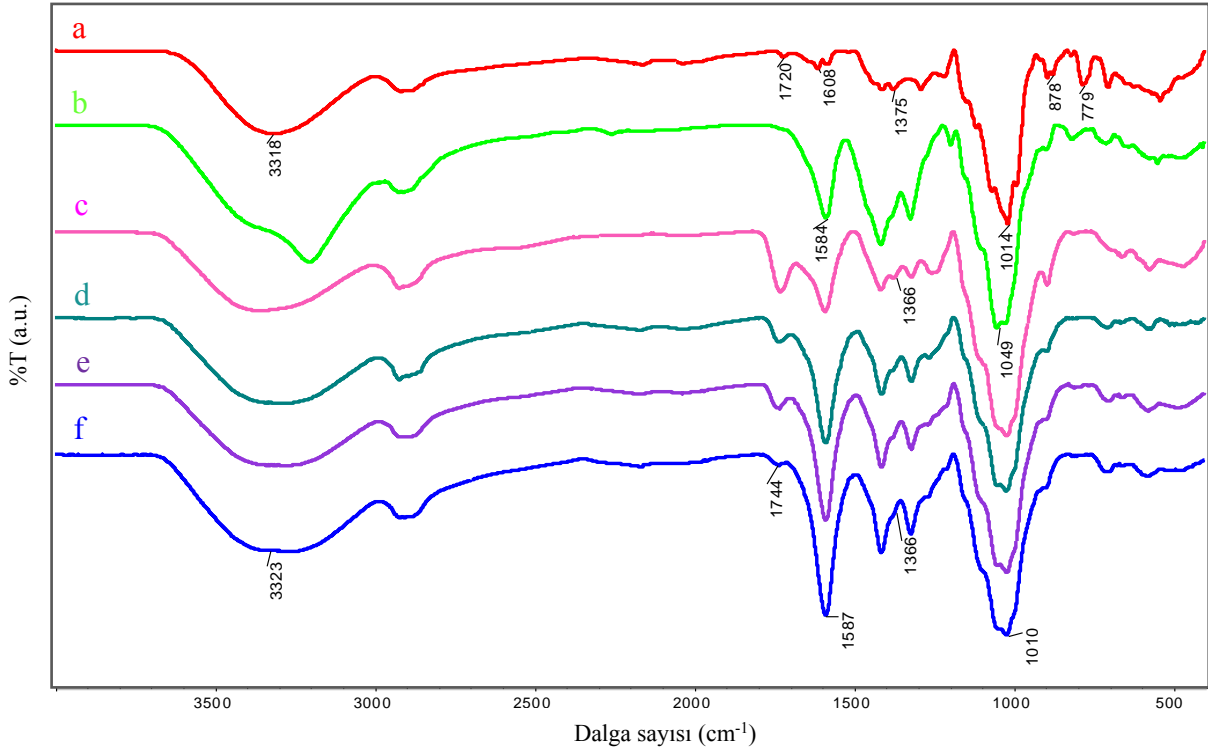
2-HEC ve nanokompozit filmlerinin DOXO ile etkileşimlerini gösteren FT-IR spektrumları Şekil 4.76'da verilmiştir. DOXO'nun FTIR spektrumunda (Şekil 4.76a), 1014 cm<sup>-1</sup>'de, C–O–CH<sub>3</sub> grubu C–O gerilme titreşim bandı, 878 ve 779 cm<sup>-1</sup>'deki pikler ise sırasıyla, birincil amin –NH<sub>2</sub> sallanma ve N–H deformasyon bağlarını temsil etmektedir. 1608 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon bandı, DOXO yapısındaki karakteristik N–H gerilme titreşimlerine aittir. 3318 ve 1720 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pikler sırasıyla, O–H grubu ve kinon halkası karbonil grubu C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir (Song ve ark., 2014; Pistone ve ark., 2016).

2-HEC ve nanokompozit filmlere DOXO adsorpsiyonu sonucunda elde edilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, DOXO spektrumu ile kıyaslandığında en belirgin farklılık 1375 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki absorpsiyon bandının 2-HEC'e ait FT-IR spektrumunda olmamasıdır. 1375 cm<sup>-1</sup>'de görülen absorpsiyon bandı, fenil halkası iskelet titreşimlerine aittir (Gnapareddy ve ark., 2015). Dolayısıyla nanokompozit filmlere ait spektrumlarda görülen bu band DOXO yapısına aittir. 600-500 cm<sup>-1</sup> civarında görülen keskin bandların HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin aromatik halka düzlem dışı C–H eğilme titreşimlerinden

kaynaklanmaktadır. Selüloz ve DOXO yapısının her ikisinde de bulunan eter grubu C–O gerilme titreşimlerine ait pikin, DOXO ile 2-HEC nanokompozit filmler arasındaki etkileşimler sebebiyle, daha düşük dalga sayılarına ( $1008\text{ cm}^{-1}$ ) kaydığı gözlenmektedir. Şekil 4.76b’de  $1630\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen band, 2-HEC’nin H–O–H molekül içi H bağı gerilme titreşimlerini göstermektedir. DOXO yüklenmiş 2-HEC nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumlarında, bu bandın şiddetinin değiştiği gözlenmiştir. DOXO’nun yapısında bulunan N-H grubu ( $1608\text{ cm}^{-1}$ ) ile selülozun O–H grubunun etkileşebileceği sonucu çıkarılmıştır.

2-HEC film ve kompozit filmlerine ait spektrumlarında,  $1741\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen düşük şiddetli absorpsiyon bandı, DOXO yapısında bulunan C=O gerilme titreşimlerini temsil etmektedir ve bu band, DOXO adsorplanmış numunelere ait FT-IR spektrumlarında hafif bir tepe ile gözlenmektedir.  $1741\text{ cm}^{-1}$  civarında absorpsiyon bandı, DOXO adsorplanmamış 2-HEC nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumlarında bulunmamaktadır. 2-HEC film ve nanokompozit filmlerin kimyasal yapısına ek olarak, DOXO yüklenmiş numunelerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandlar, band kaymaları ve şiddetlenmeleri DOXO’nun filmlere yüklendiğini ispatlamaktadır. Bunun yanı sıra, nanokompozit filmler ile DOXO yapısında benzer fonksiyonel gruplar yer aldığından pek çok band üst üste çakışmış ve bu sebeple, yapısal değişimler net olarak gözlenememiştir.





**Şekil 4.77.** a) DOXO, b) Na-CMC film ve sırasıyla, DOXO adsorplanmış, c) Na-CMC film, d) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, e) Na-CMC/0,1 M ve f) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları.

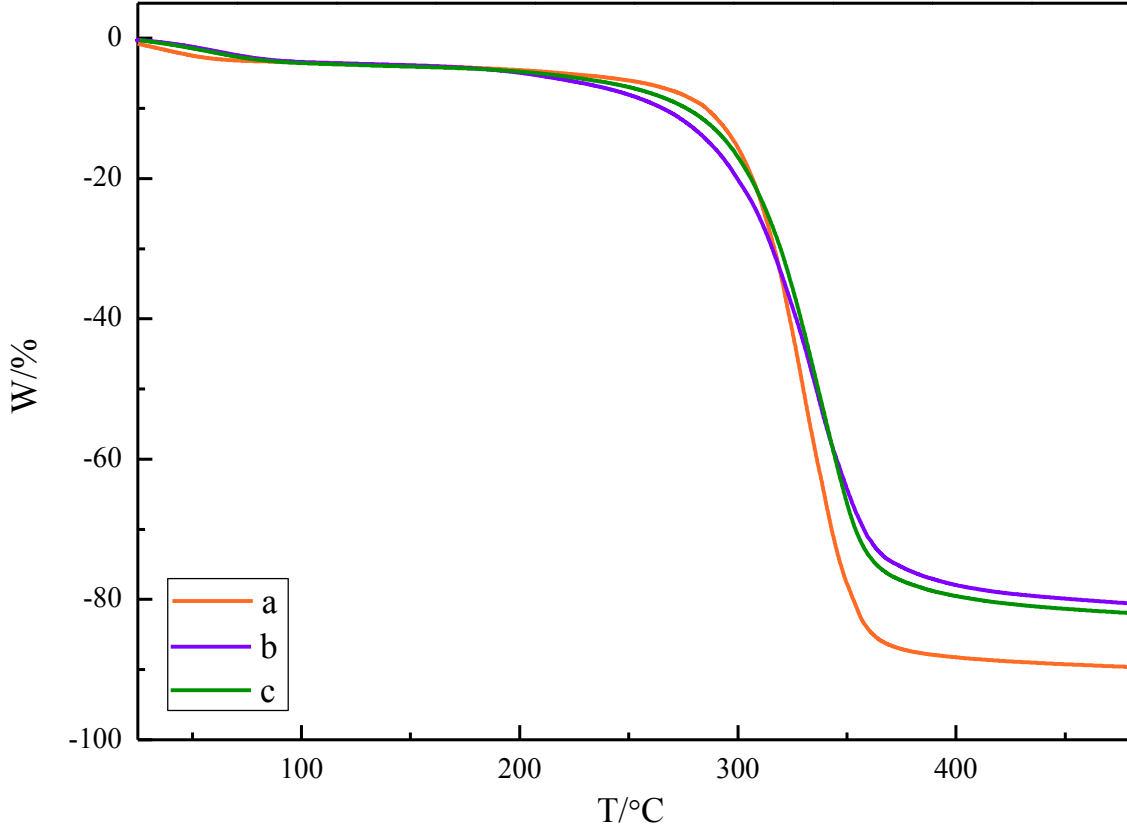
DOXO adsorplanmış Na-CMC ve nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumları Şekil 4.77'de verilmiştir. DOXO'ya ait FT-IR spektrumunda, DOXO yapısında bulunan bütün fonksiyonel gruplar görülmektedir (Şekil 4.77a). Na-CMC ve nanokompozit filmlere DOXO adsorpsiyonu sonucunda elde edilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, DOXO'nun karakteristik N-H gerilme titreşim bandı ve selüloz ve DOXO yapısında bulunan eter grubu C-O gerilme titreşimlerine ait keskin band ve O-H gerilme titreşim bandlarında hafifçe kaymalar gözlenmektedir.

Na-CMC film ve DOXO spektrumları ile birlikte kıyaslandığında, Na-CMC nanokompozit filmlere DOXO adsorpsiyonu sonucunda elde edilen FT-IR spektrumlarındaki belirgin değişiklik, 1366 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki absorpsiyon bandıdır. Na-CMC film FT-IR spektrumunda bu bölgede bir band bulunmamaktadır (Şekil 4.77b). Dolayısıyla nanokompozit filmlere ait spektrumlarda görülen bu band DOXO yapısına (1375 cm<sup>-1</sup>) aittir. Na-CMC ve DOXO yapısının her ikisinde de bulunan eter grubu C-O gerilme titreşimlerine ait pikin, DOXO ile Na-CMC nanokompozit filmler arasındaki etkileşimler sebebiyle, daha düşük dalga sayılarına (1010 cm<sup>-1</sup>) kaydığı gözlenmektedir. Şekil 4.77b'de 1584 cm<sup>-1</sup>'de

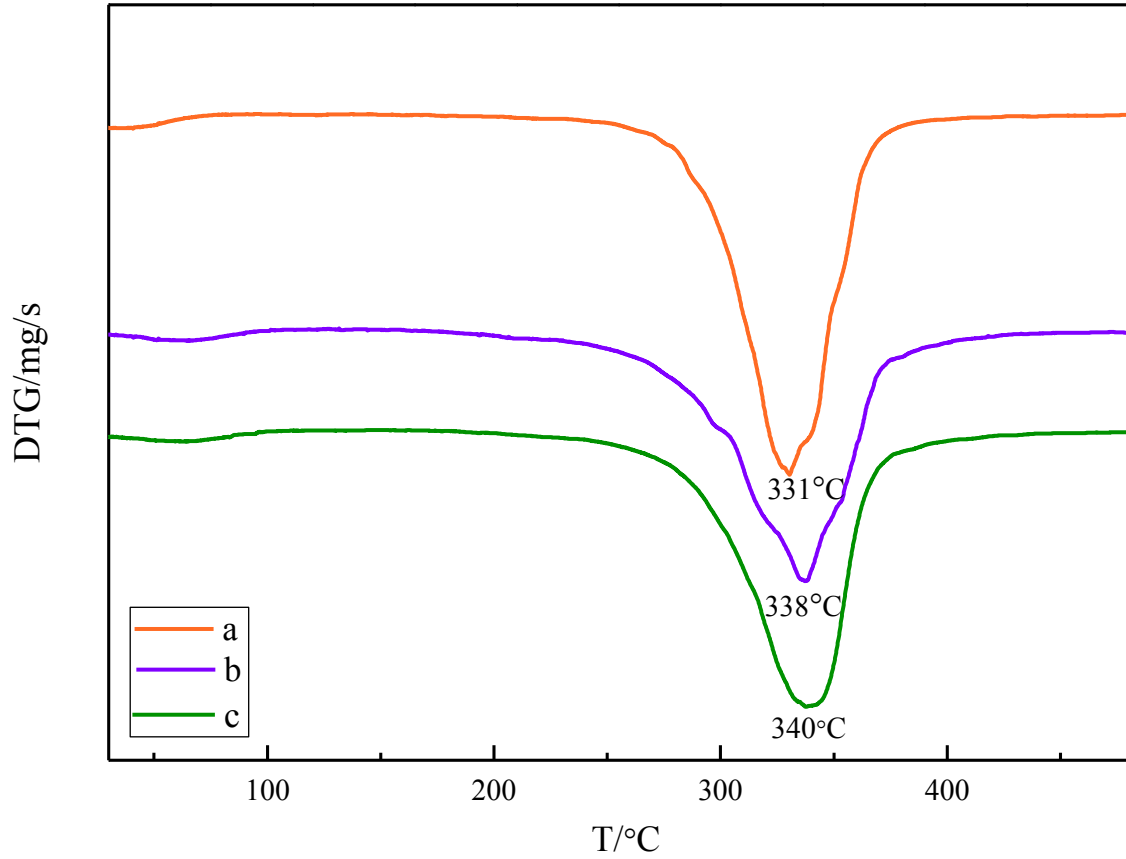
görülen band, Na-CMC'nin karboksilat iyonu ( $\text{COO}^-$ ) gerilme titreşimlerini göstermektedir. DOXO yüklenmiş Na-CMC nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumlarında, bu bandın şiddetinin değişmesiyle, DOXO'nun yapısında bulunan N-H grubu ( $1608 \text{ cm}^{-1}$ ) ile selülozun  $\text{COO}^-$  iyonunun etkileşebileceği sonucu çıkarılmıştır.

DOXO'ya ait FT-IR spektrumunda  $1720 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen karboksil grubu  $\text{C}=\text{O}$  gerilme titreşimlerine ait band, DOXO adsorplanmış numunelere ait spektrumlarda  $1744 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. DOXO adsorplanmamış Na-CMC film ve nanokompozit filmlere ait spektrumlarda bu band gözlenmemiştir. Na-CMC film ve nanokompozit filmlerin kimyasal yapısına ek olarak, DOXO yüklenmiş numunelerin FT-IR spektrumlarında gözlenen pikler, band kaymaları ve değişen band şiddetleri DOXO'nun filmlere yüklendiğini göstermektedir.

DOXO'nun, 2-HEC ve nanokompozit filmlerinin ısıl kararlılığına olan etkisi TGA/DTG ve DSC termogramları ile incelenmiştir. Şekil 4.78 ve 4.79'da DOXO içeren filmlere ait TGA/DTG eğrileri verilmiştir. 2-HEC film, 2-HEC/ $\text{HNO}_3$  modifiye grafen ve 2-HEC/0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  katkılı  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen nanokompozit filmlerin bozunma sıcaklıkları olan sırasıyla, 303, 314 ve  $337^\circ\text{C}$ 'un, DOXO ilavesiyle 331, 338 ve  $340^\circ\text{C}$ 'a kaydığı görülmüştür. Dolayısıyla, DOXO adsorpsiyonu sonucunda nanokompozit filmlerin ısıl kararlılığının arttığı gözlenmiştir. Manocha ve Margaritis (2010), ilaç taşıyıcı sistem çalışmalarında, saf DOXO için alınan TGA termogramında  $600^\circ\text{C}$ 'a kadar yapılan ısıtma sonucu DOXO yapısındaki ağırlık kaybının sadece %10 olduğu ve bu kadar yüksek kararlılığın DOXO yapısındaki antrasiklin halkalarından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. 2-HEC filmlerine ait termogramlardaki kaymaların da DOXO halka kararlılığının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.



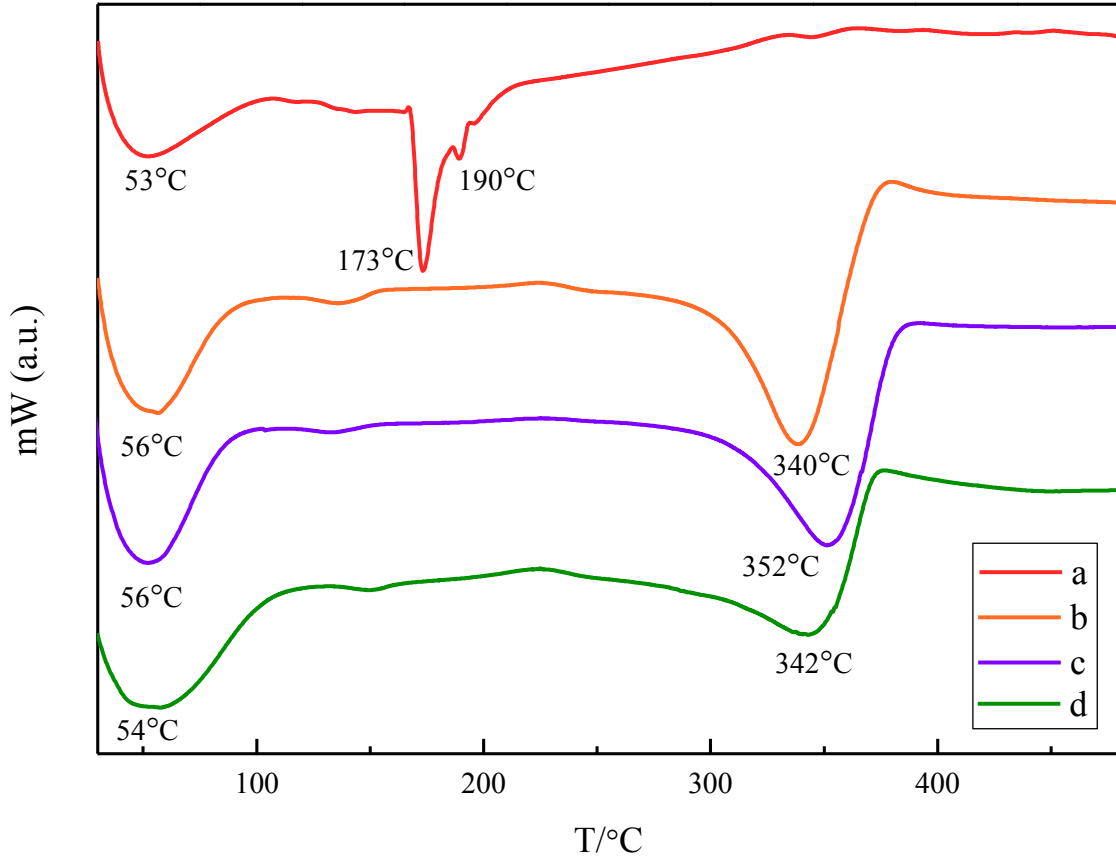
**Şekil 4.78.** DOXO adsorplanmış, a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.



**Şekil 4.79.** DOXO adsorplanmış, a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.

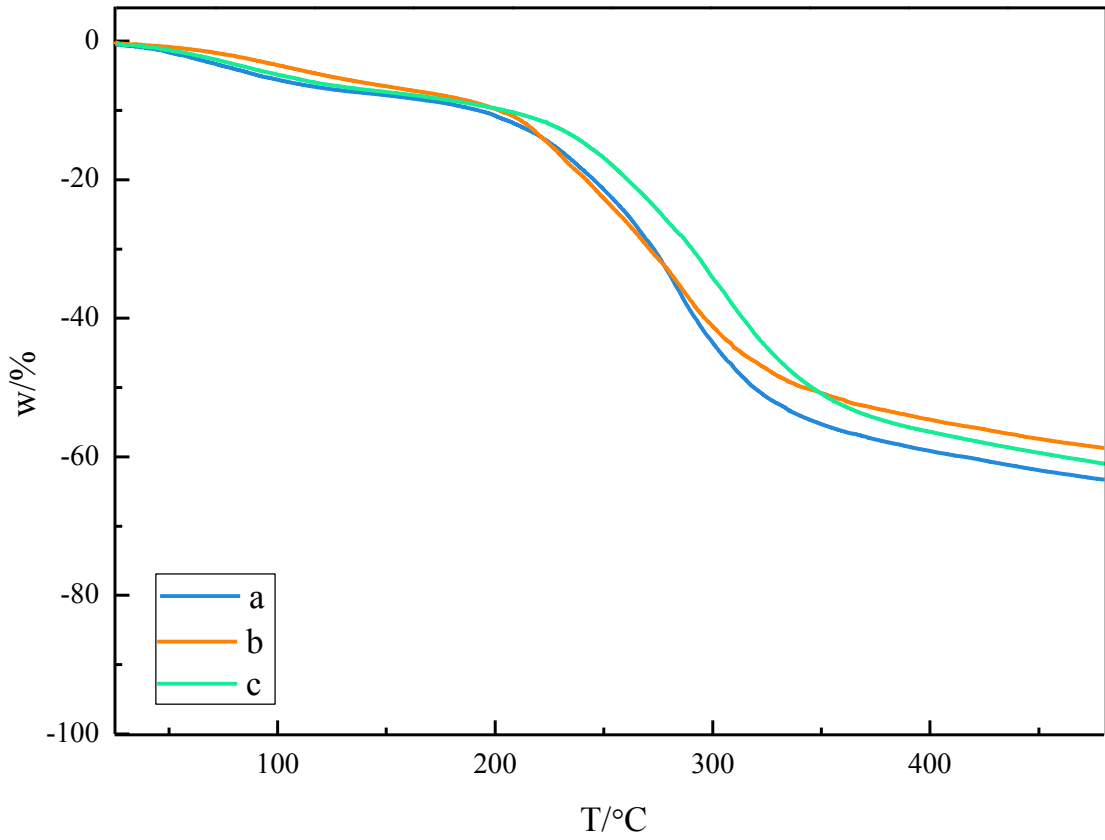
DOXO'nun etkileşim sırasında çöküp çökmediğini anlamak ve DOXO ile 2-HEC film ve nanokompozit filmleri arasında belirgin bir etkileşimin olup olmadığını gözlemek için DSC çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.80'de 2-HEC ve nanokompozit filmlerine ait DSC termogramları verilmiştir. Saf DOXO'ya ait DSC termogramı (Şekil 4.80a), 53, 173 ve 190°C'da üç farklı endotermik pike işaret etmektedir. 53°C'daki endotermik pik, büyük olasılıkla adsorbe edilen nem, birincil tepe noktaları (173 ve 190°C) ise DOXO'nun erime piki olarak kabul edilmektedir (Manocha ve Margaritis, 2010). 2-HEC ve nanokompozit filmlerinin DSC termogramlarında DOXO'ya ait pikler görülmemektedir. Bu sonucun, DOXO'nun, adsorpsiyondan sonra yapıda kristalin halde kalmadığının bir kanıtı olduğu düşünülmektedir. 2-HEC film, 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere DOXO adsorpsiyonundan sonra alınan DSC termogramlarında DOXO'ya ait 173°C'daki karakteristik erime pikinin olmayışı, numunelerle etkileşme esnasında DOXO'nun çökmediğine işaret etmektedir. Böylece,

ilave edilen bütün ilacın numunelerde homojen dağıldığı ve film yapısına katıldığı söylenebilir. 2-HEC numunelerin DOXO adsorpsiyonu öncesi ve sonrası alınan DSC termogramları karşılaştırıldığında kristalin bölgelerinin erime sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Sıcaklıklardaki bu kaymalar aynı zamanda kararlı nanokompozit sistemlerin oluştuğunun bir göstergesidir.

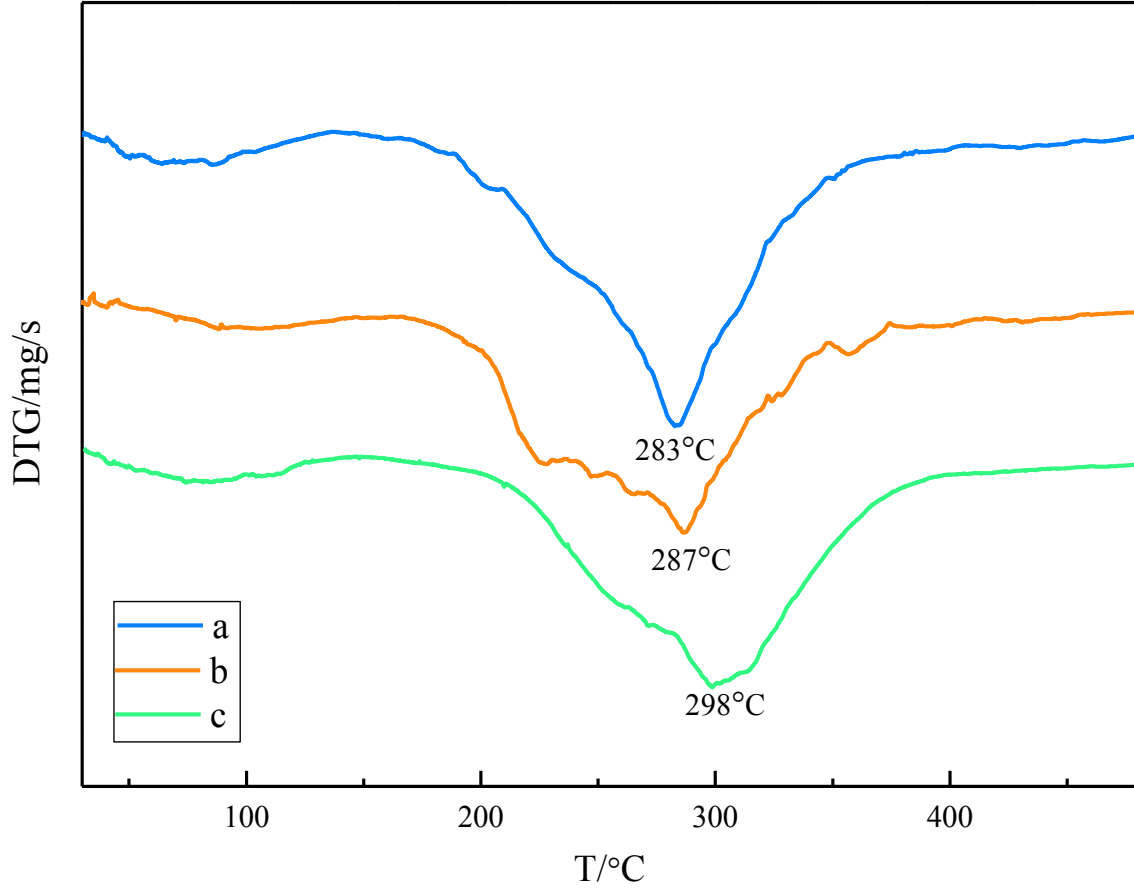


**Şekil 4.80.** a) DOXO ve sırasıyla, DOXO adsorplanmış, b) 2-HEC film, c) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, d) 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri.

Şekil 4.81 ve 4.82’de DOXO içeren Na-CMC ve nanokompozit filmlerine ait TGA/DTG eğrileri verilmiştir. Na-CMC film, Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve Na-CMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin bozunma sıcaklıkları olan sırasıyla, 274, 281 ve 267°C’un, DOXO ilavesiyle 283, 287 ve 298°C’a kaydığı görülmüştür. DOXO adsorpsiyonu sonucunda Na-CMC filmlerin termogramlarında yüksek sıcaklık bölgesine doğru olan kaymalar, DOXO halka kararlılığının bir sonucudur ve bu nedenle DOXO adsorpsiyonunun nanokompozit filmlerin ısı kararlılığını artırdığını söylemek mümkündür.

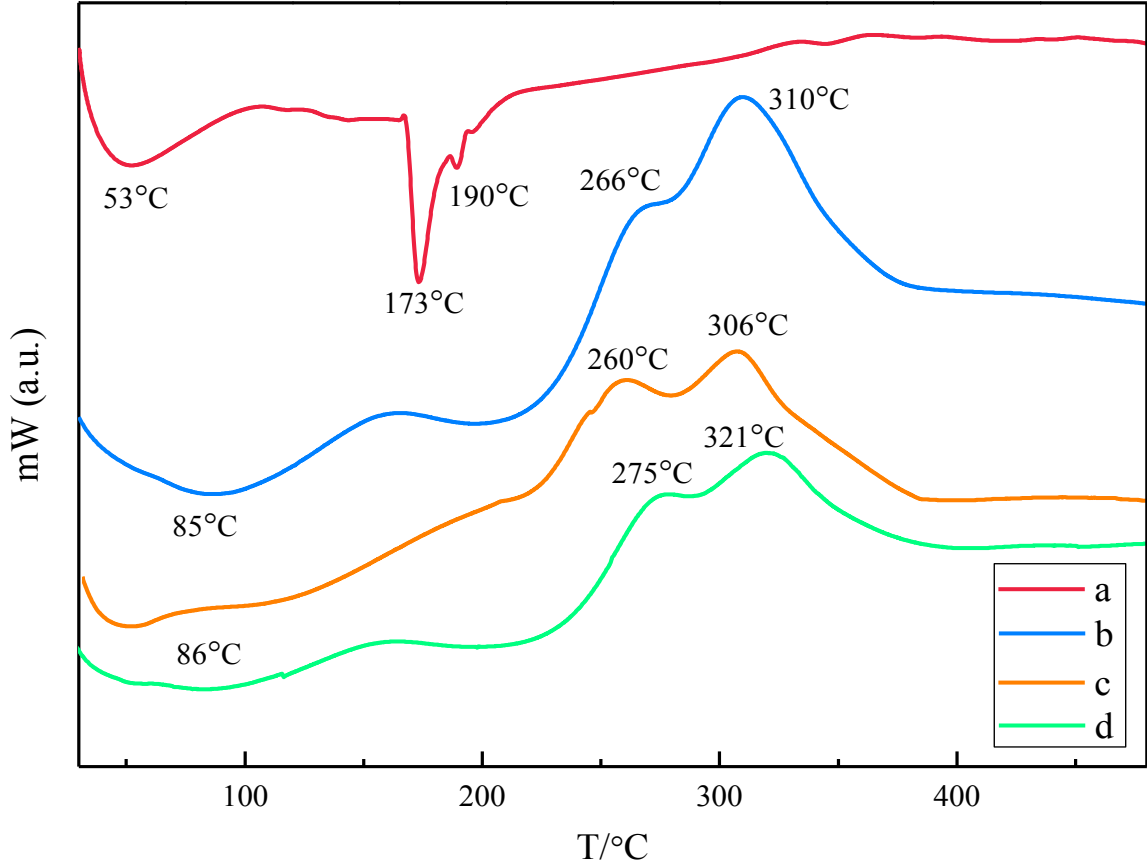


**Şekil 4.81.** DOXO adsorplanmış, a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.



**Şekil 4.82.** DOXO adsorplanmış, a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DTG eğrileri.

Şekil 4.83’de Na-CMC film, Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve Na-CMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için DSC termogramları verilmiştir. Saf DOXO’ya ait DSC termogramı (Şekil 4.83a), 53, 173 ve 190°C’da üç farklı endotermik pike işaret etmektedir. 53°C’deki endotermik pik, adsorbe edilen nem, 173 ve 190°C’da pikler ise DOXO’nun erimesine ait piklerdir. Na-CMC ve nanokompozit filmlerinin DSC termogramlarında DOXO’ya ait endotermik piklerin kaybolması, adsorpsiyon esnasında DOXO’nun çökmediğini ve ilave edilen ilacın homojen bir şekilde selüloz matrisine dağıldığını doğrulamaktadır. DOXO adsorpsiyonu öncesi ve sonrası Na-CMC filmleri için alınan DSC termogramları karşılaştırıldığında gözlenen kristalin bölgelerin erime sıcaklıklarındaki kaymalar, kararlı Na-CMC nanokompozit filmlerinin elde edildiğini göstermektedir.



**Şekil 4.83.** a) DOXO ve sırasıyla, DOXO adsorplanmış, b) Na-CMC film, c) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve d) Na-CMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri.

Kanser tedavisinde geleneksel kemoterapinin kullanımı, çoğu zaman antikanser ilaçlarının sistemik toksisitesi ile sınırlıdır. Kanser tedavi ilaçlarının temel olarak kanserli dokular ve sağlıklı hücreler arasında seçiciliğinin olmaması ve çoğu zaman zayıf hücre dağılımına neden olan birçok antikanser ilacının hidrofobik yapısı, olumsuz yan etkilere sebep olmaktadır. En çok bilinen antikanser ilaçlarından biri olan *doksorubisin*, birçok yaygın kanser türü tedavisinde kullanılmaktadır. Genellikle bu ilaçların çok yüksek toksisite seviyeleri sebebiyle, ilacı kanserli hücrelere veya tümörlere taşıyabilen ve sağlıklı dokulardaki dağılımlarını ve toksisitelerini en aza indiren seçici taşıyıcı kontrollü ilaç salım sistemlerinin üretilmesine ihtiyaç olmuştur. Bu amaçla lipozom, dendrimer, karbon nanotüp, grafen ve grafen esaslı malzemeler gibi nano parçacık taşıyıcı sistemlerle DOXO ilaç kombinasyonu, uzun süreli kontrollü ilaç salımına olanak sağlamaktadır. Böylece, geleneksel ilaç tedavisi ile karşılaştırıldığında toksik yan etkiler azaltılmakta ve antitümör etkinliği artırılmaktadır (Pistone ve ark., 2016; Yang ve ark., 2016). Grafen, yapısında

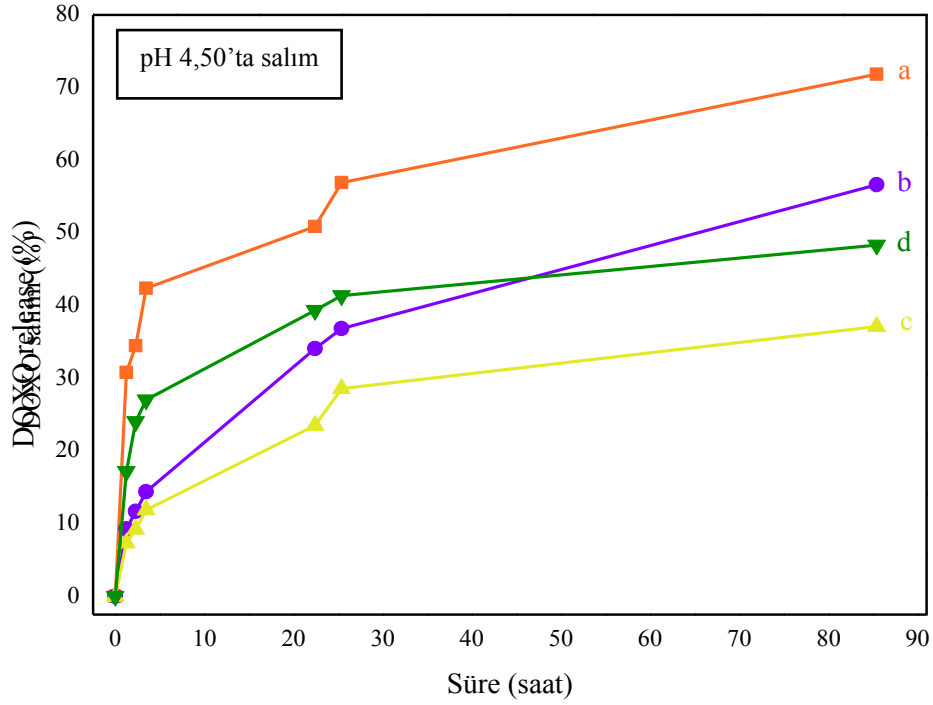


bulunan serbest elektronlar, biyoyumluluk, ilaç yüklemeyi kolaylaştıracak çok sayıda bağlantı bölgesi sağlayan spesifik geniş yüzey alanı ve hücre zarından kolaylıkla geçebilme özellikleri ile ilaç taşıyıcı sistemler için avantajlar sağlamaktadır. Grafen ve grafen esaslı nanomalzemeler, hidrojen bağı, hidrofobik,  $\pi$ - $\pi$  istifleme ve elektrostatik etkileşimler ile kovalent olmayan bağlanma etkileşimlerine dayalı kontrollü ilaç salım sistemleri için elverişlidir. Ayrıca, tek bir tabakanın her iki yanına ilaç bağlama olanağıyla da grafen tabakaları etkin bir ilaç taşıma performansı göstermektedir (Rana ve ark., 2011).

İlaç salım çalışmalarında, DOXO adsorplamış selülozlar ve nanokompozit filmler, asidik bir ortam (PBS, pH 4,50) ve temsili fizyolojik koşullarda (PBS, pH 7,40) bekletilmiştir. Bu bekleme süresince, belirli aralıklarla salım ortamından alınan numunelerin, UV-Vis spektrofotometresinde, 484 nm dalga boyunda gözlenen band takip edilerek absorbansları ölçülmüş ve DOXO ilaç salımı incelenmiştir. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak, salınan DOXO miktarı (%),  $t$  sürede salınan miktarın ( $m_t$ ), başlangıçta yüklenen miktara ( $m_0$ ) oranlanıp 100 ile çarpılmasıyla hesaplanmış ve % salınan ilaç miktarı-zaman grafikleri çizilmiştir (Zhou, Zhou ve Xing, 2014).

$$DOXO \text{ salımı (\%)} = \frac{m_t}{m_0} \times 100$$

2-HEC ve Na-CMC film ve bunların nanokompozit filmlerine ait DOXO salım grafikleri, Şekil 4.84-4.88'de verilmiştir.



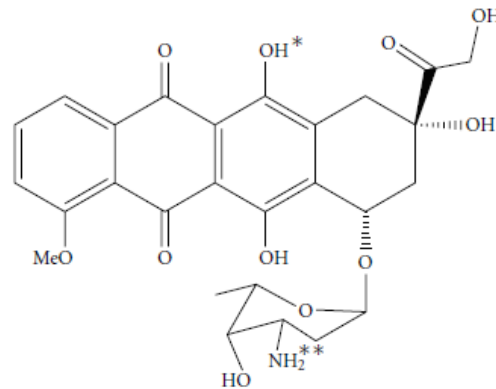
**Şekil 4.84.** a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için DOXO salım grafiği (pH 4,50).

Şekil 4.84 ve 4.86'da verilen sabit derişimde DOXO yüklenmiş numuneler için iki farklı pH değerinde çalışılan salım eğrilerinden, DOXO salımının genel olarak pH 4,50'de, pH 7,40'tan daha fazla olduğu gözlenmektedir. 4 gün süre zarfında, asidik pH'de (4,50) DOXO'nun maksimum %72'si salınırken, fizyolojik pH'de (7,40) %56'sı salınmaktadır. Bir model kanser ilacı olarak DOXO salımı, yüksek oranda pH'ye bağlıdır.

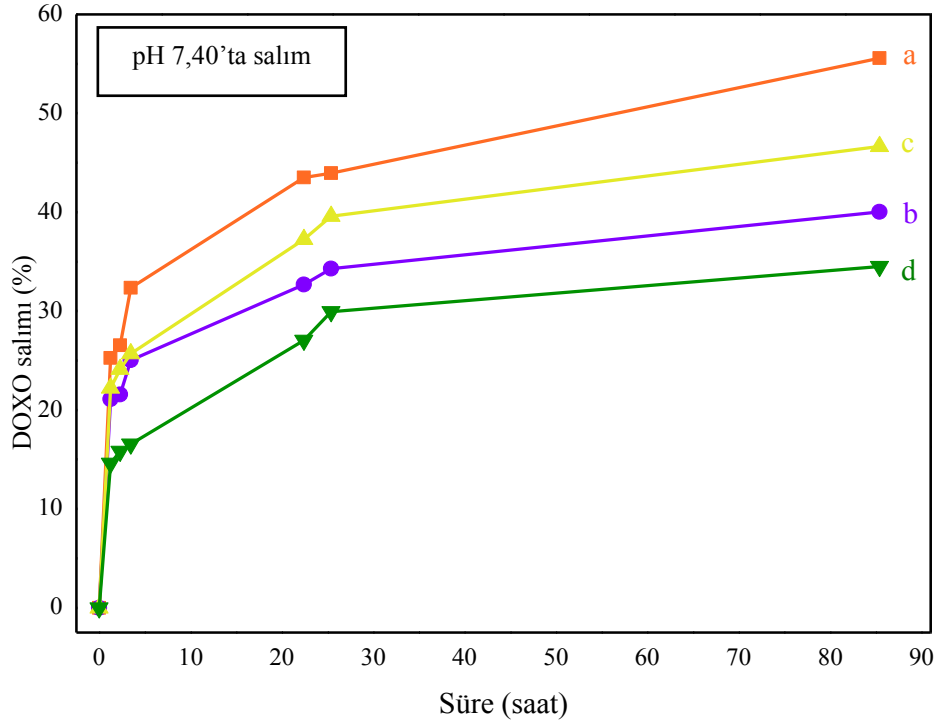
Şekil 4.84'te pH 4,50'de, 2-HEC ve nanokompozit filmlerine ait DOXO salım grafiği verilmiştir. Tüm numuneler zamanla kademeli olarak artan ilaç salım davranışı göstermektedir. 2-HEC filminden elde edilen yüzde salım, tüm numunelerden daha yüksektir ve yaklaşık %72'dir. Bu değeri, %57, 48 ve 37 olmak üzere sırasıyla, 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, 2-HEC/0,5 M ve 0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmler izlemektedir. Dolayısıyla, 4 günlük süre sonunda asidik ortamda, 2-HEC filmi en yüksek DOXO salımı gösterirken, 0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile bor katkılanmış nanokompozit numune en düşük salımı göstermektedir. 2-HEC filminin yüksek DOXO salım davranışı göstermesi, selüloz ile DOXO arasında kuvvetli bir etkileşim sağlanmadığını göstermektedir. Asidik koşullar altında, DOXO yapısındaki -NH<sub>2</sub> grubu,

H<sup>+</sup> ile protonlanarak –NH<sub>3</sub><sup>+</sup> grubunu oluşturur ve bu nedenle 2-HEC ile hidrojen bağına katılamaz. Buna bağlı olarak, 2-HEC filminin yüzde salım değeri yüksektir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin geniş spesifik yüzey alanı ve grafen ve DOXO arasındaki zayıf  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri göz önüne alındığında, 2-HEC/HNO<sub>3</sub> grafen modifiye nanokompozit filminin 2-HEC filmine kıyasla düşük salım değeri beklenen bir sonuçtur. Ayrıca, grafen yüzeyinin lipofilik (yağ sever) özellikleri, hidrofobik ilaçların yüklenmesinde grafeni tercih edilebilir yapmaktadır (Ghadari ve Kashefi, 2017). Bor atomu katkılanmış nanokompozit numunelerdeki nispeten düşük salım yüzdesi, bor atomunun grafen tabakalarının yeniden istiflenmesine sebep olması ve 2-HEC/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri ile DOXO arasındaki elektrostatik etkileşimleri geliştirdiği düşünülmektedir.

Bir model kanser ilacı olarak, DOXO'nun pH'ye bağlı hidrofiliğe sahip olduğu bilinmektedir. DOXO, doğal kaynaklı antikanser ajanı olup bazik (pK<sub>a</sub>=8,20), birincil amin yapısındadır. DOXO'nun asidik ortamda hücreler tarafından alımı ve toksisitesi oldukça düşüktür. Hücreler tarafından alımı, pH 6,60'ta, pH 7,40'taki alımının ancak yarısı olabilmektedir. Bu nedenle hücreler tarafından, nötr veya hafif bazik ortamlarda daha çok alınmaktadır (Kiliç, Yakar ve Bayramgil, 2018). DOXO, pozitif yüklü amfoter yapıda bir ilaç olup, şeker kısmında protonlanabilir amino grubu ve molekülün şeker içermeyen kısmında (aglikon) ise protonu ayrılabilen fenol grubu içermektedir (Şekil 4.85) (Zhou, Zhou ve Xing, 2014). Asidik pH koşullarında, DOXO protonlanmakta ve suda çözünmektedir. Buna karşılık, temel koşullar altında, protone olabilen DOXO oldukça hidrofobiktir. Bu durum, nanokompozit filmler ile etkili  $\pi$ - $\pi$  istifleme etkileşimi için avantajdır.



**Şekil 4.85.** DOXO'nun kimyasal yapısı, \*Protonu ayrılabilen fonksiyonel grup, \*\*Protone olabilen fonksiyonel grup (Zhou, Zhou ve Xing, 2014).

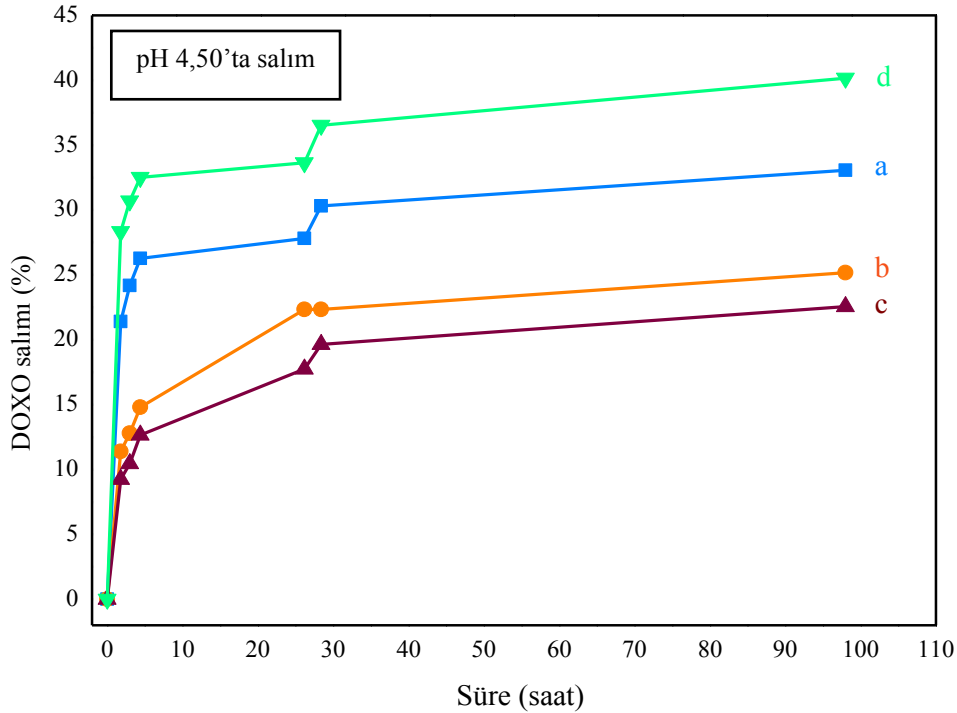


**Şekil 4.86.** a) 2-HEC film, b) 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) 2-HEC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için DOXO salım grafiği (pH 7,40).

Şekil 4.86’da verilen 2-HEC ve nanokompozit filmlerine ait pH 7,40 tamponunda elde edilen DOXO salım grafiğinden, yüzde DOXO salımının asidik ortama göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle, 2-HEC film ve nanokompozit filmlerinin pH’ye bağlı DOXO salımı, tümör bölgesini pH 7,40 mikro-ortamı ile tedavi etmek için uygun olduğunu göstermektedir. 4 günlük süre sonunda, 2-HEC filmi en yüksek ilaç salımı gösterirken, 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile bor katkılanmış nanokompozit film en düşük salımı göstermektedir. 2-HEC film, 2-HEC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve 2-HEC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmler sırasıyla %56, 47, 40 ve 35 ilaç salım davranışı göstermiştir. 2-HEC film ile DOXO üzerinde kuvvetli bir etkileşim sağlanamadığından yüzde salım miktarları yüksek çıkmış olabilir. Fizyolojik koşullarda, 2-HEC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit numunenin ilaç salım yüzdesi oldukça düşüktür. Bunun sebebi, grafenin yüksek yüzey alanı ve pH’a bağlı hidrofobik etki gösteren DOXO’nun, güçlü  $\pi$ - $\pi$  istifleme etkileşimi yoluyla HNO<sub>3</sub> modifiye grafene etkili bir şekilde yüklenmesi olarak düşünülmektedir. Grafene bor atomu katkılanması sonucunda grafenin örgü yapısında oluşan kusurlarla grafen tabakaları yeniden düzenlenmektedir. Bor katkısı sonucunda grafen yapısında oluşan elektron yoğunluğu değişimi ile grafen ve DOXO

arasında  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerine ilaveten elektrostatik etkileşimlerin de geliştiği düşünülmektedir. Bu nedenle, özellikle yüksek derişimde (0,5 M) bor katkılı nanokompozit numunede en düşük salım yüzdesi gözlenmiştir.

Düşük pH ortamında DOXO'nun hidrofilik davranış sergileyerek suda çözünür hale gelmesi muhtemeldir, bu nedenle asidik ortamda daha fazla DOXO salımı gözlenmektedir. Ayrıca, DOXO molekülünün yapısında bulunan  $-NH_2$  grubu sebebiyle asidik koşullarda hidrofiliği ön plana çıkmaktadır. Bu durum fizyolojik koşullara kıyasla, asidik ortamda DOXO salım oranının neden daha yüksek olduğunu açıklamaktadır. Tümörler, hücre içi lizozomlar ve endozomların hücre dışı dokularındaki mikro ortamlar asidik olduğundan, pH'a bağımlı ilaç salımı önemlidir (Zhang ve ark., 2010).

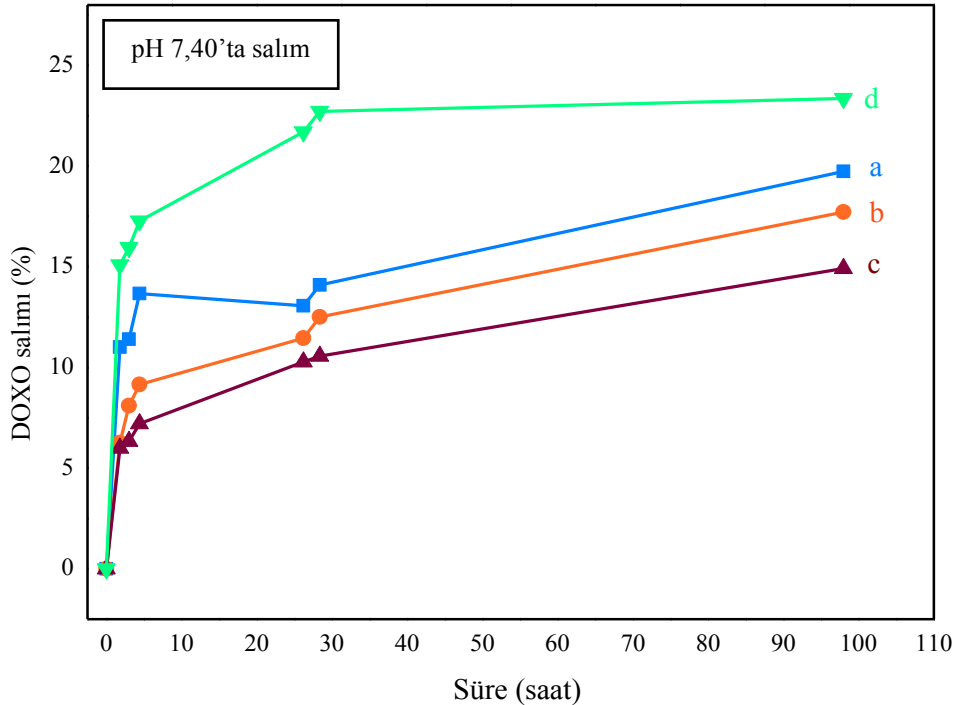


**Şekil 4.87.** a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için DOXO salım grafiği (pH 4,50)

DOXO salımının yüksek oranda pH'ye bağımlı olması sebebiyle, Şekil 4.87 ve 4.88'de Na-CMC ve kompozit filmleri için verilen sabit derişimde DOXO yüklenmiş numunelere ait iki farklı pH tamponunda elde edilen salım eğrileri, birbirinden farklı yüzde salım miktarları sergilemektedir. DOXO salımının genel olarak pH 4,50'de pH 7,40'tan daha fazla olduğu

gözlenmektedir. 4 gün süre zarfında, asidik pH'de (4,50) DOXO'nun maksimum %40'ı salınırken, fizyolojik pH'de (7,40) %23'ü salınmaktadır.

Hücre içi lizozom, endozom veya kanserli doku pH'sine yaklaşık olarak karşılık gelen pH 4,50 tamponunda DOXO serbest kalmış ve Na-CMC ve nanokompozit filmlerine ait seçici bir pH ile tetiklenen ilaç salım mekanizması elde edilmiştir (Şekil 4.88). Bütün numuneler zamanla artan ilaç salım davranışı sergilemektedir. %40 değeri ile en yüksek yüzde salımı Na-CMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmi göstermektedir. Bu değeri, %33, 25 ve 23 olmak üzere sırasıyla, Na-CMC film, Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve Na-CMC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmler izlemektedir. Dolayısıyla, 4 günlük süre sonunda asidik ortamda, 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı nanokompozit numune en yüksek DOXO salımı gösterirken, 0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı nanokompozit numune en düşük salımı göstermektedir. 2-HEC film ve 2-HEC/0,5 M asidik ortamda DOXO'nun protonlanması sebebiyle hidrofilik özellik göstermekte ve dolayısıyla çözünürlüğü artmaktadır. Bu nedenle asidik ortam koşullarında salım hızı yüksektir.



**Şekil 4.88.** a) Na-CMC film, b) Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, c) Na-CMC/0,1 M ve d) 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmleri için DOXO salım grafiği (pH 7,40).

Şekil 4.88’de verilen Na-CMC film ve nanokompozit filmlere ait pH 7,40 tamponunda elde edilen DOXO salım grafiğinden, DOXO salımının belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu nedenle, pH 7,40 mikro-ortamının, tümör bölgesini tedavi etmek için uygun olduğu gözlenmektedir. 4 günlük süre sonunda, Na-CMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmi en yüksek ilaç salımı sergilemektedir. Na-CMC/0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit film, Na-CMC film, Na-CMC/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve Na-CMC/0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmler sırasıyla %23, 20, 18 ve 15 ilaç salım davranışı göstermektedir. Asidik ortama kıyasla elde edilen düşük salım yüzdeleri, nanokompozit numuneler ile DOXO arasındaki gelişmiş  $\pi$ - $\pi$  istifleme ve elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Genel olarak salım sonuçları değerlendirildiğinde, daha önceki karakterizasyon sonuçlarıyla da uyumlu olarak, en verimli salım performansının 0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye nanokompozit filmlerde elde edildiği gözlenmiştir.

Literatürde, DOXO'nun polimer malzemelere adsorpsiyon yoluyla yapılan ilaç salım çalışmalarında anyonik veya nötr polimerler kullanılmıştır. Anyonik polimerlerin kullanıldığı çalışmalarda, yüksek birleşme veya kompleksleşme verimleri elde etmek amacıyla, katyonik DOXO ile yük etkileşimlerinden yararlanılmaktadır. Anyonik polimerler, yüksek negatif yük yoğunluğu nedeniyle, önemli miktarlarda katyonik ilaçları bağlayabilmektedir (Zhou, Zhou ve Xing, 2014; Rao ve ark., 2018). Na-CMC, selüloz türevi anyonik bir polimerdir. Na-CMC'nin yapısında bulunan karboksilat iyonu (COO<sup>-</sup>) sayesinde DOXO ile yüksek birleşme (tutunma) verimi göstererek, 2-HEC nanokompozit filmlerin ilaç salım davranışlarına kıyasla, daha etkili ilaç salım performansı sergilemiştir.

Sonuç olarak, DOXO ve 2-HEC, Na-CMC ve bunların nanokompozit filmleri arasındaki bağlanmanın, DOXO'nun pH'a bağlı özellikleri ve  $\pi$ - $\pi$  istiflenme ve elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı söylenebilir. Bu etkileşimlerin, farklı salım yüzdelerine neden olduğu gözlenmiştir. Selüloz/grafen nanokompozit filmlerinin kontrollü ilaç salım davranışları, bu malzemelerin biyomedikal uygulamalar için umut verici yeni malzemeler olduğunu göstermektedir. Grafen ve grafen esaslı malzemelerin, kolay ve düşük maliyetli bir yol sağlayarak, ilaç salım sistemleri için ticari uygulamaların gelişmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

#### 4.4.2. Elektriksel İletkenlik Sonuçları

Selüloz matrislerinde, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesiyle elde edilen nanokompozit filmlerin elektriksel iletkenlik değerlerini gözlemek için, standart iki-nokta prop yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, bir güç kaynağı kullanılarak numune içinde elektriksel bir alan oluşturulmaktadır. Yapılan çalışma kapsamında, elektriksel alanda numune içinde meydana gelen I elektrik akımının büyüklüğü ve seçilen herhangi iki nokta arasında meydana gelen V potansiyeli belirlenmiştir. Numunelere oda sıcaklığında, 0,1-50 V aralığında olmak üzere farklı aralıklarda gerilim uygulanarak akım ölçülmüştür. Selüloz film, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, 0,1 ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmler için elde edilen elektriksel direnç, numuneler üzerinden geçen I akımı ve bunun meydana getirdiği V geriliminin oranı ile hesaplanmıştır. Elektriksel direnç ( $\rho$ ), numune kalınlığı (L) ve numunenin yüzey alanı (A) verileri ile aşağıdaki eşitlik kullanılarak elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ) hesaplamaları yapılmıştır (Wu ve ark., 2011).

$$\sigma(\text{S/cm}) = \frac{L}{\rho A}$$

İki-nokta prop yöntemiyle elektriksel direnç ölçümlerinde yalıtkan veya yarı-iletkenler gibi yüksek dirençli malzemeler kullanılmaktadır ve bu malzemelerin elektrik akımına karşı gösterdiği direnç yüksek olduğu için propların ölçüme olan katkısı önemsenmeyecek kadar azdır. Bu nedenle nümerik hesaplamalarda propların direnci ihmal edilmiştir.

**Çizelge 4.26.** 2-HEC selüloz matrisinde elde edilen nanokompozit filmlere ait elektriksel direnç ve iletkenlik verileri.

Numune	Direnç ( $\rho$ , $\Omega$ cm)	İletkenlik ( $\sigma$ , S/cm)
2-HEC	$0,22 \times 10^9$	$4,52 \times 10^{-9}$
2-HEC/HNO <sub>3</sub> MG	$12,31 \times 10^3$	$0,08 \times 10^{-3}$
2-HEC/0,1 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	$8,53 \times 10^{12}$	$0,12 \times 10^{-12}$
2-HEC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	$3,07 \times 10^{12}$	$0,33 \times 10^{-12}$



**Çizelge 4.27.** Na-CMC selüloz matrisinde elde edilen nanokompozit filmlere ait elektriksel direnç ve iletkenlik verileri.

Numune	Direnç ( $\rho$ , $\Omega$ cm)	İletkenlik ( $\sigma$ , S/cm)
Na-CMC	$1,44 \times 10^{12}$	$0,69 \times 10^{-12}$
Na-CMC/HNO <sub>3</sub> MG	$7,07 \times 10^3$	$0,14 \times 10^{-3}$
Na-CMC/0,1 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	-	-
Na-CMC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	$83 \times 10^6$	$0,01 \times 10^{-6}$

**Çizelge 4.28.** HPMC selüloz matrisinde elde edilen nanokompozit filmlere ait elektriksel direnç ve iletkenlik verileri.

Numune	Direnç ( $\rho$ , $\Omega$ cm)	İletkenlik ( $\sigma$ , S/cm)
HPMC	$0,79 \times 10^{12}$	$1,26 \times 10^{-12}$
HPMC/HNO <sub>3</sub> MG	$0,23 \times 10^3$	$4,32 \times 10^{-3}$
HPMC/0,1 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	$0,23 \times 10^3$	$4,35 \times 10^{-3}$
HPMC/0,5 M BA-HNO <sub>3</sub> MG	$1,86 \times 10^6$	$0,54 \times 10^{-6}$

Çizelge 4.26, 4.27 ve 4.28’de sırasıyla, 2-HEC, Na-CMC ve HPMC selüloz matrisinde elde edilen nanokompozit filmler için elektriksel direnç ve iletkenlik verileri özetlenmiştir. Selüloz, elektriksel olarak iletken bir malzeme değildir. Bu nedenle, tüm selüloz numunelerinde yüksek elektriksel direnç ölçülmüştür. Fakat selüloza kıyasla, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen karışımlı numunelerde ölçülen direncin azaldığı dolayısıyla elektriksel iletkenliğin arttığı görülmektedir. Literatüre göre, grafen yaklaşık  $10^4$  S/cm elektriksel iletkenliğe sahiptir. Yalıtkan bir doğaya sahip olan selüloz matrisi boyunca iletken ağlar oluşması sebebiyle grafen, selüloz matrisli numunelerin iletkenliğinin gelişmesine sebep olmaktadır (Tang ve ark., 2012). Bu durum, selüloz/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin nispeten yarı-iletken olduğu anlamına gelebilir. Bu sonuç, grafenin, malzemelerin elektriksel iletkenliğini artırması konusunda literatür ile uyumludur. Dolayısıyla grafenin, homojen bir şekilde selüloz matrisinde dağıtılması ile selüloz/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmler hazırlanmıştır. Asit modifiye grafen, pellet olarak ölçüme hazırlanmıştır. Fakat grafen, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu için iki-nokta prop

yöntemi ile elektriksel iletkenliği tespit edilememiştir. İki-nokta prop yöntemi, yüksek dirençli, dört-nokta prop yöntemi ise düşük dirençli malzemelerin iletkenlik ölçümleri için uygun yöntemlerdir (Jung ve ark., 2008). Grafenin iletkenlik ölçümleri için dört-nokta prop yönteminin kullanılması gerekmektedir, dolayısıyla aletsel kısıtlamalar nedeniyle grafen için elektriksel direnç ölçümleri alınamamıştır.

Bor atom yapısındaki elektron eksikliği karakteri sebebiyle, grafene bor katkılanması, grafenin Fermi seviyesinin Dirac noktasına doğru azalmasına neden olmakta ve Dirac noktasında bir band boşluğu oluşmaktadır. Oluşan band boşluğu sayesinde grafene bor katkısı, grafenin elektriksel iletkenlik özelliklerinin artırılmasını sağlamaktadır (Wang ve Shi, 2015). Fakat selüloz/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerde beklenen sonuçlar elde edilememiştir. Elektriksel iletkenlik ölçüm testlerinde karşılaşılan en büyük engel, selüloz matrislerinde takviye faz olarak kullanılan grafen numunelerin yüzde derişimidir. Selüloz gibi yalıtkan bir malzemeyi, grafen ilavesi ile iletken bir malzemeye dönüştürebilmek için ya düşük derişimde grafen selülozik filmin yüzeyine püskürtülerek, yüzey grafen kaplanmalıdır ya da bulk bir karışım yapılacaksa grafenin derişimi en az %50 olarak belirlenmelidir. Derişimin düşük olması durumunda, grafen yaprakları birbirleriyle yapışarak polimer ile yeterli etkileşim göstermediklerinden elde edilen malzeme, iletkenlik özelliği gösteremeyebilir (Tallan, 1974). Ayrıca numunelerin kalınlığı da iletkenlik ölçümleri için bir başka dezavantajdır. Elektriksel iletkenlik testleri sonucunda iletken yapılar elde edilemese bile, son derece yalıtkan bir malzeme olan selüloz matrislerinin nispeten çok az grafen ilavesiyle bile iletkenlik özelliği göstermeye başladığı gözlenmiştir.

## 5. TOPLU SONUÇLAR

- Çalışmanın ilk bölümünde, hidrofobik özellikte orijinal grafen, HNO<sub>3</sub> ve HCl ile modifiye edilerek asit modifiye grafen numuneler hazırlanmıştır. Heteroatom etkisini gözlemek için asit modifiye grafen numuneler, 0,1 ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltileri kullanılarak bor atomu ile katkılanmıştır (doping).
- Doğal polimerler olan selüloz türevleri matris ve çözücü olarak da su seçilmiştir. Böylece, düşük maliyetli ve basit bir yöntem olan çözücü buharlaştırma yöntemiyle çevre dostu “yeşil” nanokompozit filmler elde edilmiştir. Bu amaçla, %5,0 2-HEC, Na-CMC ve HPMC selüloz çözeltilerine %(m/m) 1,0 bileşimde olacak şekilde HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye edilmiş grafen ve 0,1 ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye edilmiş grafen numuneler ilave edilerek karışımlar hazırlanmıştır.
- Selüloz/asit modifiye grafen ve selüloz/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlerin, FT-IR, XRD, SEM-EDX, Raman, TGA/DTG, DSC, Mekanik Test ve AFM analiz yöntemleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır.
- HCl modifiye grafene ait FT-IR sonuçlarının, orijinal grafenin sonuçlarına benzer olduğu görülmüştür. HNO<sub>3</sub> modifiye grafene ait FT-IR spektrumunda gözlenen absorpsiyon bandları, grafenin HNO<sub>3</sub> ile hafifçe oksitlenerek örgü yapısı kenarlarında –OH (hidroksil) grubu oluşturulduğunu göstermiştir. Orijinal grafenin bor atomu ile katkılanmasına ait FT-IR spektrumunda, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve grafene ait bandlar gözlenmiştir. Ayrıca H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı asit modifiye grafene ait FT-IR spektrumları da asit modifiye grafenin yapısında yeni fonksiyonel grupların oluşturulduğunu ve dolayısıyla asit modifiye grafenin katkılandığını göstermiştir.
- Orijinal grafenin XRD spektrumunda 2θ=26°’de grafenin kristal düzlemine ait şiddetli ve keskin pik gözlenmiştir. Asit modifikasyonu sonucunda (002) düzlemine ait kırınım piki pozisyonunda belirgin değişiklik gözlenmezken, değişen pik şiddetleri asit modifikasyonunu doğrulamaktadır. Grafenin yapısına H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

katkılanması sonucunda, grafenin (002) kırınım piki pozisyonunda belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak yapıya  $H_3BO_3$  katkılanması sonucunda grafen tabakalarının yeniden düzenlenmesi nedeniyle grafenin 2 $\theta$  pik şiddeti azalmıştır. Elde edilen sonuçlar, grafene bor atomu katkısı ve asit modifikasyonunu doğrulamıştır.

- Orijinal grafene ait SEM görüntülerinde grafenin, koyu renk bölgelere ve düz, ultra ince ve katmanlı bir yüzeye sahip olduğu ve rastgele kümelenmiş gözenekli ve kıvrımlı tabakalardan oluştuğu görülmüştür.
- Orijinal grafenin Raman spektrumunda, karbon esaslı malzemelerin karakteristik Raman bandları olarak bilinen G ve 2D-bandları, sırasıyla, 1576 ve 2710  $cm^{-1}$ 'de görülmüştür. 1343  $cm^{-1}$ 'deki düşük şiddetli band, D-bandı olup, grafenin yüksek kaliteli ve kristal simetriye sahip olduğunu göstermiştir. Bor atomu katkısı sonucunda D-band şiddetinin arttığı görülmüştür. B-C bağının C-C bağından daha uzun olması sebebiyle, yapıda oluşan kimyasal düzensizlik, bor atomunun grafenin iki boyutlu yapısına dahil edildiğini göstermektedir. HCl ve  $HNO_3$  modifiye grafen,  $H_3BO_3$  katkılı grafen ve  $H_3BO_3$  katkılı HCl ve  $HNO_3$  modifiye grafen numuneleri için D ve G-band pozisyonları arasındaki farklılıklar açık bir şekilde görülmüştür.
- 2-HEC, Na-CMC ve HPMC filmlere ait FT-IR spektrumlarında selüloz yapısına ait karakteristik tüm bandlar gözlenmiştir. Selüloz matrislerine asit modifiye grafen ilavesi sonucunda elde edilen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumunda, gözlenen küçük kaymalar ve pik şiddetlenmeleri, yapılarda asit modifiye grafenin varlığını doğrulamıştır. Selüloz matrislerinin yapısında bulunan pek çok fonksiyonel grup sebebiyle,  $H_3BO_3$  katkılı asit modifiye grafen ilavesi ile elde edilen nanokompozit filmlere ait FT-IR spektrumlarının, oldukça karışık ve üst üste örtüşen pik çakışmalarının olduğu görülmüştür. Bu nedenle, bandları aydınlatabilmek amacıyla fark spektrumu ve dekonvolüsyon işlemleri her bir nanokompozit film için ayrı ayrı uygulanmıştır. Bu işlemler sonucunda örtüşen bandlar açıkça görülmüştür. Fark spektrumu ve dekonvolüsyon, bor katkılı asit modifiye grafenin yapısında B-C ve B-O bağlarının varlığını doğrulamıştır.

- 2-HEC, Na-CMC ve HPMC polimerlerin tipik yarı kristalin yapısını gösteren geniş ve yayvan pik, selüloz filmlere ait XRD spektrumlarında görülmüştür. Selüloz matrislerine asit modifiye grafen ilavesi sonucunda yarı kristalin pik şiddetlerinin azalmasıyla, grafenin yapıya dahil edildiği gözlenmiştir. 0,1 ve 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün kullanıldığı HCl ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafenlerin selüloz matrislerinde elde edilen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları, grafenin 2θ=26°deki güçlü pikin pozisyonunun aynı kaldığı, fakat bor atomunun, grafen örgüsünde oluşması ile grafen tabakalarının yeniden istiflenmesi sebebiyle pik şiddetlerinin değiştiği görülmüştür. Bu nedenle bor katkısı sonucunda grafenin 2θ kristal pik şiddeti azalmaktadır. Ayrıca artan bor atomu içeriğiyle yapılan katkılama, grafene ait 2θ pik şiddetlerinin daha da azalmasına sebep olmuştur. Tüm numunelerde ~21°de görülen geniş pik, selülozik omurgaya ait amorf pik, ~28°de görülen pik ise H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'e ait kristal piktir. Artan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> derişimi ile bu pikin şiddeti de artmıştır. Grafen ve asit modifiye grafenin 2θ pik şiddetlerine kıyasla, selüloz/asit modifiye grafen ve selüloz/bor katkılı asit modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumunda gözlenen değişiklikler, asit modifiye ve bor katkılı asit modifiye grafenin selüloz yapısına dahil edildiğini göstermiştir.
- Selüloz filmlerin SEM görüntüleri, homojen ve düzgün bir yüzey morfolojisi sergilemiştir. HCl ve HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile grafenin, 2-HEC ve Na-CMC yüzeyine dahil edilmesiyle yüzey pürüzlülüğü artmakta ve yaprak görümlü, katmanlı yapılar oluştuğu gözlenmiştir. Selüloz matrislerine asit modifiye grafen ilavesi ile gözlenen yüzey değişiklikleri, grafen ve selüloz arasında afinite ve etkileşimleri doğrulamaktadır. HPMC matrisinde asit modifiye grafen ilavesi sonucunda elde edilen nanokompozit filmlerin SEM görüntüsü, HPMC yapısındaki hidroksipropil ve metil grupları gibi hacimli grupların varlığı sebebiyle, dalgalı ve buruşuk bir morfoloji yerine, HPMC filme oldukça benzeyen pürüzsüz yüzey morfolojisi sergilemiştir. Selüloz matrislerine, bor katkılı asit modifiye grafen ilavesiyle grafenin dalgalı yapısının korunduğu gözlenmiştir. Ancak B-C bağının, C-C bağından daha uzun olması sebebiyle grafen örgü yapısında oluşan bükülmeler, morfolojik yapıda kırışmalar ile sonuçlanmıştır. EDX sonuçlarına göre, nanokompozit film yapısındaki O atomu yüzdesi HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile hafifçe artmıştır. Nanokompozit filmlere düşük ve yüksek derişimde bor atomu katkıları da EDX ile ölçülebilmştir.

- 2-HEC, Na-CMC film ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerine ait Raman spektrumlarında, D, G ve 2D-band şiddet ve pozisyonlarında belirgin değişiklikler gözlenmiştir. Bu durum, selüloz/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmin, HNO<sub>3</sub> modifiye grafene kıyasla, daha fazla kusurlu bölgelere sahip olduğu ve daha az yoğun bir yapıda olduğunu göstermektedir. Grafen yapısında kusurlu bölgelerin varlığı grafenin, polimer zincirleri ile güçlü bağlar kurabileceği potansiyel aktif bölgeler olarak düşünülmektedir. Modifikasyon sonucunda ortalama düzlem için kristalit boyutunun ( $L_a$ ) küçüldüğü görülmüştür. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kaynaklı bor atomlarının, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ağına katılmasıyla elde edilen nanokompozit filmler, nispeten şiddetli ve belirgin D-bandı sergilemektedir. FT-IR ve XRD sonuçlarıyla uyumlu olarak bu durum, grafene bor atomu katkısıyla örgü yapısında bağ-açı, bağ-uzunluk değişiklikleriyle grafen tabakasının bükülmesi sonucunda kusurlar ve boşluklar oluşturulması ve HNO<sub>3</sub> oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca grafene kıyasla, oldukça küçülen ortalama düzlem içi kristalit boyutu da ( $L_a$ ) grafen yapısına bor katkısını kanıtlamaktadır.
- Selüloz/HNO<sub>3</sub> modifiye nanokompozit filmlerle grafenin ısı kararlılığı değerlendirildiğinde grafen, 25-450°C sıcaklık aralığında mükemmel ısı kararlılık sergilemiştir. Selüloz matrislerine HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesiyle 450°C ısıtma sonunda toplam yüzde kalıntı miktarlarının artması, grafenin selüloz matrislerinin ısı kararlılığını artırdığını göstermiştir. Selüloz/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait TGA/DTG termogramları, yapıya bor katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesiyle yüzde kalıntı miktarının arttığını göstermiştir. 2-HEC selüloz matrisine H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesiyle maksimum bozunma sıcaklıkları artarken, Na-CMC ve HPMC matrislerinde bunun tersi bir durum gözlenmiştir. Bu durumun selüloz yapısına bağlı olarak, bor atomunun grafen tabakalarında oluşturduğu kusurla grafenin ısı kararlılığını etkilediği düşünülmektedir. DSC sonuçlarında, polimer matrislerine grafen ve bor katkılı grafen ilavesi sonucunda sıcaklık geçişlerinin daha yüksek sıcaklıklara hafifçe kaydığı, erime sıcaklıklarının arttığı görülmüştür. Dolayısıyla nanokompozit filmlerin ısı olarak daha kararlı bir yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

- 2-HEC ve Na-CMC selüloz matrislerinde elde edilen nanokompozit filmlerin küçük bir alanının ( $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ) AFM yüzey morfolojisi görüntülerinde,  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen eklenmesinden sonra nanokompozit filmlerin nispeten pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Selüloz matrislerine,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  katkılı  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen ilave edilmesiyle, ortalama yüzey pürüzlülüğü ( $R_a$ ) ve ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü ( $R_q$ ) değerleri belirgin şekilde artmıştır. Elde edilen AFM yüzey morfolojisi sonuçlarının, SEM sonuçları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.
- 2-HEC, Na-CMC film ve nanokompozit filmlerin mekanik davranışları, oda sıcaklığında, çekme testleri ile incelenmiştir. Selüloz filmlerin uzama miktarı yüksek, uygulanan kuvvete karşı gösterdiği dayanım düşüktür, dolayısıyla oldukça sünek bir yapı sergilemiştir. Bununla birlikte, selüloz matrislerine  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen ilavesi sonucunda nanokompozit filme ait çekme dayanımı artmış, kopma uzaması azalmıştır. Sahip olduğu nano-ölçekli yüzey pürüzlülüğü ve buruşuk morfolojisi sayesinde  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen ile selüloz matrisleri arasındaki etkileşimler sebebiyle grafen, 2-HEC ve Na-CMC yapısındaki grupların zincir hareketliliğini kısıtlamaktadır. Az miktarda  $\text{HNO}_3$  modifiye grafenin (takviye faz), selüloz yapısının mekanik dayanımını belirgin bir şekilde geliştirdiği görülmüştür.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  katkısı sonucunda örgü yapısında oluşturulan kusurlar nedeniyle, grafenin mekanik özelliklerinde hafifçe azalmalar gözlenmiştir.
- Çalışmanın son bölümünde uygulama alanı çalışmaları yapılmıştır. İlaç salım çalışmaları kapsamında, 2-HEC, Na-CMC ve nanokompozit filmlere adsorpsiyon yöntemiyle DOXO yüklenmiştir. DOXO adsorplanmış numuneler, pH 4,50 ve 7,40'ta 4 gün süreyle bekletilmiştir. Bu bekleme süresince, belirli aralıklarla salım ortamından numune alınarak UV-Vis spektrofotometresinde, 484 nm dalga boyunda absorbansı ölçülerek ilaç salımı izlenmiştir. Tüm numunelerden DOXO salımının pH 4,50'ta en yüksek olduğu görülmüştür. Asidik ortama kıyasla, pH 7,40'ta elde edilen düşük salım yüzdelerine, nanokompozit numuneler ile DOXO arasındaki gelişmiş  $\pi$ - $\pi$  istifleme ve elektrostatik etkileşimlerinin neden olduğu düşünülmektedir. Na-CMC, anyonik yapıda bir polimer olması sebebiyle DOXO ile yüksek kompleksleşme verimi sergileyerek 2-HEC nanokompozit filmlerin ilaç salım davranışlarına kıyasla, karboksilat gruplarının da kontrol edebildiği ilaç salım performansı sergilemiştir.

- DOXO yüklü 2-HEC ve Na-CMC nanokompozit filmlerin FT-IR spektrumlarında, yapılarda DOXO varlığını doğrulayan band oluşumları ve kaymalar gözlenmiştir. Nanokompozit film yapılarında DOXO varlığını ispatlayan en belirgin band, 1744  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen C=O gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon bandıdır. DOXO adsorplanmamış numunelere ait spektrumlarda bu band gözlenmemiştir. Nanokompozit filmlerin kimyasal yapısına ek olarak, DOXO yüklenmiş numunelerin FT-IR spektrumlarında gözlenen pikler, band kaymaları ve değişen band şiddetleri DOXO'nun filmlere yüklendiğini göstermiştir. DOXO'nun, nanokompozit filmlerin ısı kararlılığına olan etkisi, TGA/DTG ve DSC termogramları ile incelenmiş ve DOXO'nun, halka kararlılığının bir sonucu olarak, numunelerin ısı kararlılığını artırdığı gözlenmiştir. DSC termogramlarında DOXO'ya ait 173°C'daki karakteristik erime pikinin olmayışı, numunelerle etkileşme esnasında DOXO'nun çökelmediğine işaret etmektedir. Böylece, ilave edilen bütün ilacın numunelerde homojen dağıldığı ve film yapısına katıldığı söylenebilir.
- Bir diğer uygulama alan çalışması olarak, selüloz matrislerinde, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesiyle elde edilen nanokompozit filmlerin elektriksel iletkenlik değerlerini gözlemek için, standart iki-nokta prop yöntemi kullanılmıştır. Selüloz, elektriksel olarak iletken bir malzeme olmaması nedeniyle, tüm selüloz numunelerinde yüksek elektriksel direnç ölçülmüştür. Fakat genel olarak selüloza kıyasla, bor katkılı ve asit modifiye grafen karışımli numunelerde ölçülen direncin azaldığı dolayısıyla elektriksel iletkenliğin arttığı görülmüştür. Yalıtkan bir doğaya sahip olan selüloz matrisi boyunca iletken ağlar oluşması sebebiyle grafen, selüloz matrisli numunelerin iletkenliğinin gelişmesine yol açmıştır.



## 6. KAYNAKLAR

- A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6 (2007) 183-191.
- Abdulkhani, A., Sousefi, M.D., Ashori, A., Ebrahimi, G., Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/silk fibroin/graphene oxide nanocomposite films, *Polymer Testing*, 52 (2016) 218-224.
- Adams, F.C., Barbante, C., Nanoscience, nanotechnology and spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 86 (2013) 3-13.
- Agnoli, S. and Favaro, M., Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 5002-5025.
- Ain, N.U., Eriksson, M.O., Schmidt, S., Asghar, M., Lin, P.C., Holtz, P.O., Syväjärvi, M., and Yazdi, G.R., Tuning the Emission Energy of Chemically Doped Graphene Quantum Dots, *Nanomaterials*, 6 (2016) 198-210.
- Akinosho, H., Hawkins, S., Wicker, L., Hydroxypropyl methylcellulose substituent analysis and rheological properties, *Carbohydrate Polymers*, 98 (2013) 276-281.
- Ali, M., Raman Characterization of Structural Properties of Thermally Modified Nanographite, Master's Thesis in Physics, Department of Physics, Umeå University, 2015.
- AL-Taie, M.H., Chyad, F.A., AlaaJaber, H., An Experimental Investigation of B4C Preparation from Boric Acid–Polymeric Gel Precursors at Low Temperature, 14 (2014) 408-422.
- Ambrosi, A., Chua, C.K., Bonanni, A., and Pumera, M., Electrochemistry of Graphene and Related Materials, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 7150-7188.
- An, Z., Compton, O.C., Putz, K.W., Brinson, L.C., Nguyen, S.T., Bio-Inspired Borate Cross-Linking in Ultra-Stiff Graphene Oxide Thin Films, *Advanced Materials*, 23 (2011) 3842-3846.
- Arseven, 2010, Nanokarbon ve Formları, İleri Malzemeler Araştırma Grubu, [http://www.polymer.hacettepe.edu.tr/webim/msen/undergraduate/NNT602/Graphene\\_ve\\_karakterizasyonu.pdf](http://www.polymer.hacettepe.edu.tr/webim/msen/undergraduate/NNT602/Graphene_ve_karakterizasyonu.pdf) (Erişim tarihi: 31 Mart 2019)

- Artiles, M.S., Rout, C.S., Fisher, T.S., Graphene-based hybrid materials and devices for biosensing, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63 (2011) 1352-1360.
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H.R., Song, Y.I., Kim, Y.J., Kim, K.S., Özyilmaz, B., Ahn, J.H., Hong, B.H., and Iijima, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology*, 5 (2010) 574-578.
- Balbaşı, M., Şahin, A., Düşük Aktif Karbon İçerikli Simetrik Süperkapasitör Uygulaması, *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30 (2015) 683-692.
- Bao-Shou, S., Wang-Jun, F., Jun-Wei, L., Ru-Tao, W., Zhi-Xin, T., Xing-Bin, Y., Nitric Acid Modification of Graphene Nanosheets Prepared by Arc-Discharge Method and Their Enhanced Electrochemical Properties, *Acta Physica Sinica*, 28 (2012) 1726-1732.
- Batumalay, M., Harun, S.W., Ahmad, F., Nor, R.M., Zulkepely, N.R., and Ahmad, H., Tapered Plastic Optical Fiber Coated With Graphene for Uric Acid Detection, *IEEE Sensors Journal*, 14 (2014) 1704-1709.
- Bedeloğlu, A., Taş, M., Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 16 (2016) 544-554.
- Bepete, G., Voiry, D., Chhowalla, M., Ghiguvare, Z., Coville, N.J., Incorporation of small BN domains in graphene during CVD using methane, boric acid and nitrogen gas, *Nanoscale*, 5 (2013) 6552-6557.
- Bharech, S. and Kumar, R., A Review on the Properties and Applications of Graphene, *Journal of Material Science and Mechanical Engineering*, 2 (2015) 70-73.
- Biswal, D.R., Singh, R.P., Characterization of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, *Carbohydrate Polymers*, 57 (2004) 379-387.
- Bo, X., Li, M., Han, C., Guo, L., The influence of boron dopant on the electrochemical properties of graphene as an electrode material and a support for Pt catalysts, *Electrochimica Acta*, 114 (2013) 582-589.
- Boehm, H.P., Clauss, A., Fischer, G., Hofmann, U., Surface Properties of Extremely Lamellae, *Fifth Carbon Conference, Pennsylvania*, 1962.
- Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., Ferrari, A.C., Graphene photonics and optoelectronics, *Nature Photonics*, 4 (2010) 611-622.
- Bor Raporu, Temmuz-2003, [https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134\\_1158.pdf](https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_1158.pdf) (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**)

- Carbon Nanotubes-Definition, Properties, Industry Applications and Possible Environmental Concerns, <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1381> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**).
- Cattelan, M., Agnoli, S., Favaro, M., Garoli, D., Romanato, F., Meneghetti, M., Barinov, A., Dudin, P., Granozzi, G., Microscopic View on a Chemical Vapor Deposition Route to Boron-Doped Graphene Nanostructures, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 1490-1495.
- Cermignani, W., Paulson, T.E., Onneby, C., Pantano, C.G., Synthesis and Characterization of Boron-Doped Carbons, *Carbon*, 33 (1995) 367-374.
- Cha, C., Shin, S.R., Annabi, N., Dokmeci, M.R., and Khademhosseini, A., Carbon-Based Nanomaterials: Multi-Functional Materials for Biomedical Engineering, *ACS Nano*, 7 (2013) 2891-2897.
- Chen, B., Liu, M., Zhang, L., Huang, J., Yao, J., and Zhang, Z., Polyethylenimine-functionalized graphene oxide as an efficient gene delivery vector, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 7736-7741.
- Chen, J., Li, Y., Zhang, Y., Zhu, Y., Preparation and characterization of graphene oxide reinforced PVA film with boric acid as crosslinker, *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (2015) 1-8.
- Chen, R., Yi, C., Wu, H., Guo, S., Degradation kinetics and molecular structure development of hydroxyethyl cellulose under the solid state mechanochemical treatment, *Carbohydrate Polymers*, 81 (2010) 188-195.
- Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q., and Wang, X., Graphene Oxide–MnO<sub>2</sub> Nanocomposites for Supercapacitors, *ACS Nano*, 4 (2010) 2822-2830.
- Choi, C.H., Chung, M.W., Kwon, H.C., Park, S.H., Woo, S.I., B, N- and P, N-doped graphene as highly active catalysts for oxygen reduction reactions in acidic media, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013), 3694-3699.
- Chong, C., Xiang-Ying, C., Dong-Hua, X., Synthesis of Nitrogen Doped Porous Carbons from Sodium Carboxymethyl Cellulose and the Capacitive Performance, *Acta Physica Sinica*, 29 (2013) 102-110.
- Chwalibóg, E.S., Jaworski, S., Grodzik, M., Wierzbicki, M., Prasek, M., Biological properties of graphene, *Nano-Biotechnology PL 2012*, Warsaw Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego (SGGW), 17-18 September, Poland, 2012.

- CicarboTM Graphene Characterization and Analysis, Carbon, Vol 65, <http://www.celtig.com/wp-content/uploads/2016/07/CicarboTM-Graphene-Characterization-and-Analysis> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**)
- Coates, Interpretation of infrared spectra, a practical approach, In Encyclopedia of analytical chemistry. John Wiley & Sons, Ltd., **2006**.
- Çakmak ve Yıldırım, Bükülmüş Grafenin Elektronik Özellikleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Dergisi, 11 (**2016**) 102-108.
- Çuhadaroğlu, A.D., Kara, E., Grafit: Bir Genel Değerlendirme, SDU Teknik Bilimler Dergisi, 8 (**2018**) 15-33.
- Dai, L., Functionalization of Graphene for Efficient Energy Conversion and Storage, Accounts of Chemical Research, 46 (**2013**) 31-42.
- Das, T.K., Prusty, S., Graphene: A Revolution in Nanobiotechnology, Journal of Research in Nanobiotechnology, 1 (**2012**) 019-030.
- Das, T.K., Prusty, S., Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 52 (**2013**) 319-331.
- Demirhan, O.C., Yerli Bor Karbürden Bor Triklorür Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2009**.
- Depan, D., Girase, B., Shah, J.S., Misra, R.D.K., Structure–process–property relationship of the polar graphene oxide-mediated cellular response and stimulated growth of osteoblasts on hybrid chitosan network structure nanocomposite scaffolds, Acta Biomaterialia, 7 (**2011**) 3432-3445.
- Dervin, S., Dionysiouc, D.D., and Pillai, S.C., 2D nanostructures for water purification: graphene and beyond, Nanoscale, 8 (**2016**) 15115-15131.
- Deshmukh, K., Ahamed, B., Deshmukh, R.R., Pasha, K., Chidambaram, K., Sadasivuni, K.K., Ponnamma, D., AlMaadeed, M.A., Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide Reinforced Hydroxypropyl Methylcellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Nanocomposites Filled with Zinc Oxide Nanoparticles for High-k Capacitor Applications, Polymer-Plastics Technology And Engineering, 55 (**2016**) 1240-1253.
- Discovery of Fullerenes, Chemistry and Nanotechnology, ACS Chemistry for Life, <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/whatischemistry/landmarks/lessons-plans/discovery-of-fullerenes.pdf> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**).

- Dixit, A., Dixit, D., Chandrodaya, V.V., Kajla, A., Graphene: A New Era of Technology, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 3 (2013) 1-4.
- Domaracka, A., Denga, E.P., and Szmytkowski, C., Electron collisions with boron trichloride (BCl<sub>3</sub>) molecules, Physical Review A, 71 (2005) 052711-052717.
- Dresselhaus, M.S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Saito, R., Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy, Nano Letters, 10 (2010) 751-758.
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., The chemistry of graphene oxide, Chemical Society Reviews, 39 (2010) 228-240.
- Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., Abasi, M., Hanifehpour, Y., and Joo, S.W., Carbon Nanotubes: Properties, Synthesis, Purification, and Medical Applications, Nanoscale Research Letters, 9 (2014) 393-405.
- Ediz, N., Özdağ, H., Bor Mineralleri ve Ekonomisi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2 (2001) 133-151.
- Ekici, H., Yarıiletkenlerde Band Teorisi ve Fermi-Dirac İstatistiği, <http://www.kuark.org/2014/08/yariiletkenlerde-band-teorisi-ve-fermi-dirac-istatistigi/> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**).
- El Achaby, M., El Miri, N., Snik, A., Zahouily, M., Abdelouahdi, K., Barakat, A., Solhy, A., Mechanically strong nanocomposite films based on highly filled carboxymethyl cellulose with graphene oxide, Journal of Applied Polymer Science, 133 (2015) 1-11.
- Elibol, K., Fullerenler, <http://www.kuark.org/2012/08/fullerenler/> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**).
- Elibol, K., Karbon Nanotüplerin Genel Özellikleri, <http://www.kuark.org/2012/08/karbon-nanotuplerin-genel-ozellikleri/> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**).
- El-Sayed, S., Mahmoud, K.H., Fatah, A.A., Hassen, A., DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends, Physica B, 406 (2011) 4068-4076.
- Fang, H., Yu, C., Ma, T., Qui, J., Boron-doped graphene as a high-efficiency counter electrode for dye-sensitized solar cells, Chemical Communications, 50 (2014) 3328-3330.

- Feng, L., Zhang, S., and Liu, Z., Graphene based gene transfection, *Nanoscale*, 3 (2011) 1252-1257.
- Ferrari, A.C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*, 143 (2007) 47-57.
- Franinović, M., X-ray photoelectron spectroscopy, University of Ljubljana, Faculty of Mathematics and Physics, Ljubljana, 2012.
- Fuchs, J.N., Goerbig, M.O., Introduction to the Physical Properties of Graphene, Lecture Notes, 2008.
- Gaidukevic, J., Pauliukaite, R., Niaura, G., Matulaitiene, I., Opuchovic, O., Radzevic, A., Astromskas, G., Bukauskas, V., Barkauskas, J., Synthesis of Reduced Graphene Oxide with Adjustable Microstructure Using Regioselective Reduction in the Melt of Boric Acid: Relationship Between Structural Properties and Electrochemical Performance, *Nanomaterials*, 8 (2018) 889-905.
- Gebhardt, J., Koch, R.J., Zhao, W., Höfert, O., Gotterbarm, K., Mammadov, S., Papp, C., Göring, A., Steinrück, H.P., Seyller, T., Growth and electronic structure of boron-doped graphene, *Physical Review B*, 87 (2013) 155437-155445.
- Geim, A.K., Graphene: Status and Prospects, *Science*, 324 (2009) 1530-1534.
- Ghadari, R., Kashefi, A., A computational study on the usability of amino acid-functionalised nitrogen-doped graphene oxides as temperature-responsive drug delivery systems, *International Journal of Hyperthermia*, 33 (2017) 785-795.
- Ghosh, T.K., Gope, S., Mondal, D., Bhowmik, B., Mollick, M.R., Maity, D., Roy, I., Sarkar, G., Sadhukhan, S., Rana, D., Chakraborty, M., Chattopadhyay, D., Assessment of morphology and property of graphene oxide-hydroxypropyl methyl cellulose nanocomposite films, *International Journal of Biological Macromolecules*, 66 (2014) 338-345.
- Gill, P., Moghadam, T.T., and Ranjbar, B., Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience, *Journal of Biomolecular Techniques*, 21 (2010) 167-193.
- Gnapareddy, B., Dugasani, S.R., Ha, T., Paulson, B., Hwang, T., Kim, T., Kim, J.H., Oh, K., Park, S.H., Chemical and Physical Characteristics of Doxorubicin Hydrochloride Drug-Doped Salmon DNA Thin Films, *Scientific Reports*, 5 (2015) 1-9.
- Goenka, S., Sant, V., Sant, S., Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering, *Journal of Controlled Release*, 173 (2014) 75-88.

- Goodge, J., Element Mapping, University of Minnesota, Duluth, **2011b**.
- Goodge, J., Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), University of Minnesota, Duluth, **2011a**.
- Graphene and water treatment: introduction and market status, <https://www.graphene-info.com/graphene-water-treatment> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**).
- Guo, H.L., Wang, X.F., Qian, Q.Y., Wang, F.B., and Xia, X.H., A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets, *ACS Nano*, 3 (**2009**) 2653-2659.
- Gündüz, T., Enstrümental Analiz İlkeleri, 679. Syf, **2012**.
- Haldorai, Y., Shim, J.J., Chemo-responsive bilayer actuator film: fabrication, characterization and actuator response, *New Journal of Chemistry*, 38 (**2014**) 2653-2659.
- Han, D., Yan, L., Che, W., Li, W., Bangal, P.R., Cellulose/graphite oxide composite films with improved mechanical properties over a wide range of temperature, *Carbohydrate Polymers*, 83 (**2011**) 966-972.
- Han, T., Luo, Y., Wang, C., Effects of Si, N and B Doping on the Mechanical Properties of Graphene Sheets, *Acta Mechanica Solida Sinica*, 28 (**2015**) 618-625.
- Han, Y., Xu, Z., and Gao, C., Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification, *Advanced Functional Materials*, 23 (**2013**) 3693-3700.
- Helmenstine, A.M., Electrical Conductivity Definition, July 06, **2018**.
- Hong, J.Y., Wie, J.J., Xua, Y., and Park, H.S., Chemical modification of graphene aerogels for electrochemical capacitor applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (**2015**) 30946-30962.
- Hsu, H.C., Shown, I., Wei, H.Y., Chang, Y.C., Du, H.Y., Lin, Y.G., Tseng, C.A., Wang, C.H., Chen, L.C., Lin, Y.C., and Chen, K.H., Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO<sub>2</sub> to methanol conversion, *Nanoscale*, 5 (**2013**) 262-268.
- Hu, C., Lu, T., Chen, F., and Zhang, R., A brief review of graphene–metal oxide composites synthesis and applications in photocatalysis, *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 1 (**2013**) 21-39.
- Hu, C., Zhou, Y., Ma, R., Liu, Q., Wang, J., Reactive template synthesis of nitrogen-doped graphene-like carbon nanosheets derived from hydroxypropyl methylcellulose and dicyandiamide as efficient oxygen reduction electrocatalysts, *Journal of Power Sources*, 345 (**2017**) 120-130.

- Hu, Y., Sun, X., Chemically Functionalized Graphene and Their Applications in Electrochemical Energy Conversion and Storage, *Advances in Graphene Science*, Chapter 7, 2013.
- Hummers, W.S. and Offeman, R.E., Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1339-1340.
- Hydroxyethyl-cellulose,  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/09368?lang=en&region=TR>  
(Erişim tarihi: **11 Mart 2019**).
- Ion, I., Ion, A.C., Culetu, A., Application of an exfoliated graphite nanoplatelet-modified electrode for the determination of quitozen, *Materials Science and Engineering C*, 31 (2011) 1553-1557.
- Izadifar, M., Abadi, R., Jam, A.N., Rabczuk, T., Investigation into the effect of doping of boron and nitrogen atoms in the mechanical properties of single-layer polycrystalline graphene, *Computational Materials Science*, 138 (2017) 435-447.
- Jaleel, J.A., Sruthi, S., Pramod, K., Reinforcing nanomedicine using graphene family nanomaterials, *Journal of Controlled Release*, 255 (2017) 218-230.
- Ji, X., Cui, L., Xu, Y., Liu, J., Non-covalent interactions for synthesis of new graphene based composites, *Composites Science and Technology*, 106 (2015) 25-31.
- Jin, R., Ji, X., Yang, Y., Wang, H., and Cao, A., Self-Assembled Graphene–Dextran Nanohybrid for Killing Drug-Resistant Cancer Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 7181-7189.
- Jovanovic, S., Markovic, Z., Kleut, D., Romcevic, N., Cincovic, M.M., Dramicanin, M., Markovic, B.T., Functionalization of Single Wall Carbon Nanotubes by Hydroxyethyl Cellulose, *Acta Chimica Slovenica*, 56 (2009) 892-899.
- Jun Liu, J., Xue, Y., Zhang, M., and Dai, L., Graphene Fundamentals and Functionalities, Graphene-based materials for energy applications, 37 (2012) 1265-1272.
- Jung, I., Dikin, D.A., Piner, R.D., Ruoff, R.S., Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at “Low” Temperatures, *Nano Letters*, 8 (2008) 4283-4287.
- Kafy, A., Yadav, M., Kumar, K., Mun, S., Gao, X., Kim, J., Synthesis and characterization of graphene/cellulose nanocomposite, *Nanosensors, Biosensors, and Info-Tech Sensors and Systems*, 9060 (2014) 1-6.



- Kang, Y.R., Li, Y.L., Wen, Y.Y., Su, D., Fabrication of electric papers of graphene nanosheet shelled cellulose fibres by dispersion and infiltration as flexible electrodes for energy storage, *Nanoscale*, 4 (2012) 3248-3253.
- Kaniyoor, A., Baby, T.T. and Ramaprabhu, S., Graphene synthesis via hydrogen induced low temperature exfoliation of graphite oxide, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 8467-8469.
- Kemp, K.C., Seema, H., Saleh, M., Le, N.H., Mahesh, K., Chandra, V., and Kim, K.S., Environmental applications using graphene composites: water remediation and gas adsorption, *Nanoscale*, 5 (2013) 3149-3171.
- Khai, T.V., Na, H.G., Kwak, D.S., Kwon, Y.J., Ham, H., Shim, K.B., Kim, H.W., Comparison study of structural and optical properties of boron-doped and undoped graphene oxide films, *Chemical Engineering Journal*, 211–212 (2012) 369-377.
- Kiliç, E., Yakar, A., Bayramgil, N.P., Preparation of electrospun polyurethane nanofiber mats for the release of doxorubicine, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 29 (2018) 1-9.
- Kim, H., Abdala, A.A., and Macosko C.W., Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, 43 (2010) 6515-6530.
- Kim, T., Song, M.J., Kim, Y.B., Shin, M.W., Microwave-hydrothermal synthesis of boron/nitrogen co-doped graphene as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 22026-22033.
- Kim, Y.A., Fujisawa, K., Muramatsu, H., Hayashi, T., Endo, M., Fujimori, T., Kaneko, K., Terrones, M., Behrends, J., Eckmann, A., Casiraghi, C., Novoselov, K.S., Saito, R., Dresselhaus, M.S., Raman Spectroscopy of Boron-Doped Single-Layer Graphene, *ACS Nano*, 6 (2012) 6293-6300.
- Kravets, V.G., Grigorenko, A.N., Nair, R.R., Blake, P., Anissimova, S., Novoselov, K.S., Geim, A.K., Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption, *Physical Review B*, 81 (2010) 155413-155418.
- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., Kim, S.J., The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation, *Carbon*, 53 (2013) 38-49.
- Kuila, T., Bose, S., Mishra, A.K., Khanra, P., Kim, N.H., Lee, J.H., Chemical functionalization of graphene and its applications, *Progress in Materials Science*, 57 (2012) 1061-1105.

- Kuskay, B., Bulutcu, A.N., Design parameters of boric acid production process from colemanite ore in the presence of propionic acid, *Chemical Engineering and Processing*, 50 (2011) 377-383.
- Küçükyıldırım, B.O. ve Eker, A.A., Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları, *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 53 (2013) 34-44.
- Langkilde, F.W., Svantesson, A., Identification of celluloses with Fourier-Transform (FT) mid-infrared, FT-Raman and near-infrared spectrometry, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 13 (1995) 409-414.
- Layek, R.K., Kundu, A., Nandi, A.K., , High-Performance Nanocomposites of Sodium Carboxymethyl cellulose and Graphene Oxide, *Macromolecular Materials and Engineering*, 298 (2013) 1166-1175.
- Layek, R.K., Nandi, A.K., A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene, *Polymer*, 54 (2013) 5087-5103.
- Lee, K.H., Shin, H.J., Lee, J., Lee, I., Kim, G.H., Choi, J.Y., and Kim, S.W., Large-Scale Synthesis of High-Quality Hexagonal Boron Nitride Nanosheets for Large-Area Graphene Electronics, *Nano Letters*, 12 (2012) 714-718.
- Lee, W.H., Yang, H.N., Park, K.W., Choi, B.S., Yi, S.C., Kim, W.J., Synergistic effect of boron/nitrogen co-doping into graphene and intercalation of carbon black for Pt-BCN-Gr/CB hybrid catalyst on cell performance of polymer electrolyte membrane fuel cell, *Energy*, 96 (2016) 314-324.
- Lim, W.S., Choi, J.W., Iwata, Y., Koseki, H., Thermal characteristics of Hydroxypropyl Methyl Cellulose, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 22 (2009) 182-186.
- Lin, T., Huang, F., Liang, J., and Wang, Y., A facile preparation route for boron-doped graphene, and its CdTe solar cell application, *Energy and Environmental Science*, 4 (2011) 862-865.
- Lin, X., Li, Y., Chen, Z., Zhang, C., Luo, X., Du, X., Huang, Y., Synthesis, characterization and electrospinning of new thermoplastic carboxymethyl cellulose (TCMC), *Chemical Engineering Journal*, 215–216 (2013) 709-720.
- Liu, J., Chu, H., Wei, H., Zhu, H., Wang, G., Zhu, J., He, J., Facile fabrication of carboxymethyl cellulose sodium/graphene oxide hydrogel microparticles for water purification, *RSC Advances*, 6 (2016) 50061-50069.
- Liu, J., Cui, L., Losic, D., Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications, *Acta Biomaterialia*, 9 (2013) 9243-9257.

- Liu, M., Zhang, R., and Chen, W., Graphene-Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Applications, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 5117-5160.
- Liu, W.W., Chai, S.P., Mohamed, A.R., Hashim, U., Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 1171-1185.
- Liu, Z., Robinson, J.T., Sun, X., and Dai, H., PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 10876-10877.
- Liu, Z., Sun, X., Ratchford, N.N., and Dai, H., Supramolecular Chemistry on Water-Soluble Carbon Nanotubes for Drug Loading and Delivery, *ACS Nano*, 1 (2007) 50-56.
- Loh, K.P., Bao, Q., Ang, P.K., and Yang, J., The chemistry of graphene, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 2277-2289.
- Lonkar, S.P., Deshmukh, Y.S., and Abdala, A.A., Recent Advances in Chemical Modifications of Graphene, *Nano Research*, 8 (2015) 1039-1074.
- Lu, Y.J., Yang, H.W., Hung, S.C., Huang, C.Y., Li, S.M., Ma, C.C.M., Chen, P.Y., Tsai, H.C., Wei, K.C., Chen, J.P., Improving thermal stability and efficacy of BCNU in treating glioma cells using PAA-functionalized graphene oxide, *International Journal of Nanomedicine*, 7 (2012) 1737-1747.
- Ma, X., Tao, H., Yang, K., Feng, L., Cheng, L., Shi, X., Li, Y., Guo, L., and Liu, Z., A Functionalized Graphene Oxide-Iron Oxide Nanocomposite for Magnetically Targeted Drug Delivery, Photothermal Therapy, and Magnetic Resonance Imaging, *Nano Research*, 5 (2012) 199-212.
- Mahdi, H., Davood, M., Mohsen, V., and Behzad, S., Boric Acid Production from a Low-Grade Boron Ore with Kinetic Considerations, *Modern Chemistry and Applications*, 5 (2017) 1-7.
- Majumder, T., Biswas, G.R., and Majee, S.B., Hydroxy Propyl Methyl Cellulose: Different Aspects in Drug Delivery, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 4 (2016) 381-385.
- Manahan, S.E., *Green Chemistry and the Ten Commandments of Sustainability*, ChemChar Research, Columbia, Missouri U.S.A., 2006.
- Manocha, B., Margaritis, A., Controlled Release of Doxorubicin from Doxorubicin/ $\gamma$ -Polyglutamic Acid Ionic Complex, Hindawi Publishing Corporation *Journal of Nanomaterials*, Article ID: 780171 (2010) 1-9.

- Matthews, M.S., Teegarden, D.M., Polymer Chemistry: Introduction to an Indispensable Science, Journal of Chemical Education, 82 (2005) 213-214.
- Mianehrow, H., Afshari, R., Mazinani, S., Sharif, F., Abdouss, M., Introducing a highly dispersed reduced graphene oxide nano-biohybrid employing chitosan/hydroxyethyl cellulose for controlled drug delivery, International Journal of Pharmaceutics, 509 (2016) 400-407.
- Mianehrow, H., Moghadam, M.H.M., Sharif, F., Mazinani, S., Graphene-oxide stabilization in electrolyte solutions using hydroxyethyl cellulose for drug delivery application, International Journal of Pharmaceutics, 484 (2015) 276-282.
- Miao, X., Tongay, S., Petterson, M.K., Berke, K., Rinzler, A.G., Appleton, B.R., and Hebard, A.F., High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping, Nano Letters, 12 (2012) 2745-2750.
- Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K.Y., Park, S.J., Lee, W.R., A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21 (2015) 11-25.
- Mohamed, E.F., Nanotechnology: Future of Environmental Air Pollution Control, Environmental Management and Sustainable Development, 6 (2017) 429-454.
- Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsenf, J., and Youngblood, J., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, Chemical Society Reviews, 40 (2011) 3941-3994.
- Moraes, A.C.M., Andrade, P.F., Faria, A.F., Simoes, M.B., Salomao, F.C.C.S., Barros, E.B., Gonçalves, M.C., Alves, O.L., Fabrication of transparent and ultraviolet shielding composite films based on graphene oxide and cellulose acetate, Carbohydrate Polymers, 123 (2015) 217-227.
- Mortazavi, B., Ahzi, S., Molecular dynamics study on the thermal conductivity and mechanical properties of boron doped graphene, Solid State Communications, 152 (2012) 1503-1507.
- Moura, M.R., Bustillos, R.J.A., Mchugh, T.H., Krochta, J.M., and Mattoso, L.H.C., Properties of Novel Hydroxypropyl Methylcellulose Films Containing Chitosan Nanoparticles, Journal of Food Science, 73 (2008) 1-7.
- Naboka, O., Yim, C.H., Abu-Lebdeh, Y., Graphene/Na carboxy methyl cellulose composite for Li-ion batteries prepared by enhanced liquid exfoliation, Materials Science and Engineering B, 213 (2016) 41-50.

- Naebe, M., Wang, J., Amini, A., Khayyam, H., Hameed, N., Li, L.H., Chen, Y., Fox, B., Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites, *Scientific Reports*, 4 (2014) 1-7.
- Nagpal, Boric Acid, 2017, <http://classnotes.org.in/class11/chemistry/p-block-elements/boric-acid/> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**).
- Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R., Geim, A.K., Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science*, 320 (2008) 1308-1309.
- Nair, R.R., Wu, H.A., Jayaram, P.N., Grigorieva, V., Geim, A.K., Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes, *Science*, 335 (2012) 442-444.
- Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, 2004, [https://royalsociety.org/~media/Royal\\_Society\\_Content/policy/publications/2004/9693.pdf](https://royalsociety.org/~media/Royal_Society_Content/policy/publications/2004/9693.pdf) (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**).
- Niu, L., Li, Z., Hong, W., Sun, J., Wang, Z., Ma, L., Wang, J., Yang, S., Pyrolytic synthesis of boron-doped graphene and its application as electrode material for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 108 (2013) 666-673.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306 (2004) 666-669.
- Ovid'ko, I.A., Mechanical Properties of Graphene, *Reviews on Advanced Materials Science*, 34 (2013) 1-11.
- Özkan, A., Yapıcı, E., Günkaya, Z., Banar, M., Plastik Atıklardan Karbon Nanotüp (CNT) Üretimi Üzerine Bir Değerlendirme, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B-Teorik Bilimler*, 6 (2018) 98-107.
- Paek, S.M., Yoo, E.J., and Honma, I., Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO<sub>2</sub>/Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure, *Nano Letters*, 9 (2009) 72-75.
- Panchakarla, L.S., Subrahmanyam, K.S., Saha, S.K., Govindaraj, A., Krishnamurthy, H.R., Waghmare, U.V., Rao, C.N.R., Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene, *Advanced Materials*, 21 (2009) 4726-4730.
- Pandey, I., Arthisree, D., Sivakumar, A., Joshi, G.M., Polymer Composites for Thermal Sensing Application, *Mechanics, Materials Science and Engineering*, 10 (2017) 1-4.

- Papageorgiou, D.G., Kinloch, I.A., Young, R.J., Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Progress in Materials Science*, 90 (2017) 75-127.
- Paul, D.R., Robeson, L.M., Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49 (2008) 3187-3204.
- Paulchamy, B., Arthi, G., Lignesh, B.D., A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial, *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, 6 (2015) 1-4.
- Paulchamy, B., Arthi, G., Lignesh, B.D., A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial, *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, 6 (2015) 4.
- Pawlak, A., Mucha, M., Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends, *Thermochimica Acta*, 396 (2003) 153-166.
- Peak, D., Luther, G.W., Sparks, D.L., ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (2009) 2551-2560.
- Peng, Z., Ye, R. Mann, J.A., Zakhidov, D., Li, Y., Smalley, P.R., Lin, J., Tour, J.M., Flexible Boron-Doped Laser-Induced Graphene Microsupercapacitors, *ACS Nano*, 9 (2015) 5868-5875.
- Pistone, A., Iannazzo, D., Ansari, S., Milone, C., Salamo, M., Galvagno, S., Cirimi, S., Navarra, M., Tunable doxorubicin release from polymer-gated multiwalled carbon nanotubes, *International Journal of Pharmaceutics*, 515 (2016) 30-36.
- Poole, C.P., Owens, F.J., Introduction to Nanotechnology, A John Wiley and Sons, Inc., Publication, Hoboken, New Jersey, 2003.
- Poslü, K., Çebi, H., 2009, Özel Bor Kimyasalları ve Bor Dünyasındaki Gelişmeler, [http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ef248c04979d6b3\\_ek.pdf](http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ef248c04979d6b3_ek.pdf) (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**)
- Pullamsetty, A., Subbiah, M., Sundara, R., Platinum on boron doped graphene as cathode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 10251-10261.
- Pumera, M., Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids: Review, *Electrochemistry Communications*, 36 (2013) 14-18.

- Qui, S.L., Wang, C.S., Wang, Y.T., Liu, C.G., Chen, X.Y., Xie, H.F., Huang, Y.A., Cheng, R.S., Effects of graphene oxides on the cure behaviors of a tetrafunctional epoxy resin, *Polymer Letters*, 5 (2011) 809-818.
- Qui, X. and Hu, S., “Smart” Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications, *Materials*, 6 (2013) 738-781.
- Rana, V.K., Choi, M.C., Kong, J.Y., Kim, G.Y., Kim, M.J., Kim, S.H., Mishra, S., Singh, R.P., Ha, C.S., Synthesis and Drug-Delivery Behavior of Chitosan-Functionalized Graphene Oxide Hybrid Nanosheets, *Macromolecular Materials and Engineering*, 296 (2011) 131-140.
- Rani, N.S., Sannappa, J., Mahadevaiah, T.D., Effects of CdCl<sub>2</sub> concentration on the structural, thermal and ionic conductivity properties of HPMC polymer electrolyte films, *Ionics*, 21 (2015) 133-140.
- Rani, P., Jindal, V.K., Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms, 3 (2013) 802-812.
- Rao, C.N.R., Gopalakrishnan, K., Govindaraj, A., Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements, *Nano Today*, 9 (2014) 324-343.
- Rao, Z., Ge, H., Liu, L., Zhu, C., Min, L., Liu, M., Fan, L., Li, D., Carboxymethyl cellulose modified graphene oxide as pH-sensitive drug delivery system, *International Journal of Biological Macromolecules*, 107 (2018) 1184-1192.
- Raven, J.A., Short- and Long-Distance Transport Of Boric Acid in Plants, *New Phytologist*, 84 (1980) 231-249.
- Reddy, T.P., Theja, P.C., Eswaraiah, B., Rao, P.P., Preparation of Aluminium Reinforced with Granite and Graphite–A Hybrid Metal Matrix Composite, *International Journal of Engineering Research&Technology (IJERT)*, 6 (2017) 1-11.
- Ren, Z., Lan, Y., Wang, Y., Aligned Carbon Nanotubes, *NanoScience and Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Chapter 1: Introduction to Carbon, 2013.
- Ritter, K.A. and Lyding, J.W., The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons, *Nature Materials*, 8 (2009) 235-242.
- Roberts, M.W., Clemons, C.B., Wilber, J.P., Young, G.W., Buldum, A., and Quinn, D.D., Continuum Plate Theory and Atomistic Modeling to Find the Flexural Rigidity of a Graphene Sheet Interacting with a Substrate, *Journal of Nanotechnology*, (2010) 1-8.

- Romanos, J., Beckner, M., Stalla, D., Tekeei, A., Suppes, G., Jalisatgi, S., Lee, M., Hawthorne, F., Robertson, J.D., Firlej, L., Kuchta, B., Wexler, C., Yu, P., Pfeifer, P., Infrared study of boron–carbon chemical bonds in boron-doped activated carbon, *Carbon*, 54 (2013) 208-214.
- Rošić, R., Kocbek, P., Baumgartner, S., Kristl, J., Electro-spun hydroxyethyl cellulose nanofibers: the relationship between structure and process, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 21 (2011) 229-236.
- Roşu, M.C., Pall, E., Socaci, C., Mageruşan, L., Pogacean, F., Coroş, M., Turza, A., Pruneanu, S., Cytotoxicity of methylcellulose-based films containing graphenes and curcumin on human lung fibroblasts, *Process Biochemistry*, 52 (2017) 243-249.
- Ruan, C., Shi, W., Jiang, H., Sun, Y., Liu, X., Zhang, X., Sun, Z., Dai, L., Ge, D., One-pot preparation of glucose biosensor based on polydopamine–graphene composite film modified enzyme electrode, *Sensors and Actuators B*, 177 (2013) 826-832.
- Sahoo, M., Sreena, K.P., Vinayan, B.P., Ramaprabhu, S., Green synthesis of boron doped graphene and its application as high performance anode material in Li ion battery, *Materials Research Bulletin*, 61 (2015) 383-390.
- Saleem, J., Wang, L., Chen, C., Immunological effects of graphene family nanomaterials, *NanoImpact*, 5 (2017) 109-118.
- Salih, H.S.H., Modified Graphene-Polymer Nanocomposites and Their Utilization in Various Applications, *Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*, 2018.
- Sankaran, M., Viswanathan, B., Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes, *Carbon*, 45 (2007) 1628-1635.
- Shan, M., Xue, Q., Jing, N., Ling, C., Zhang, T., Yan, Z., and Zheng, J., Influence of chemical functionalization on the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance of porous graphene membranes, *Nanoscale*, 4 (2012) 5477-5482.
- Shareef, S.N.M., Chidambaram, K., Pasha, S.K.K., Structure, morphology and dielectric properties of hexagonal boron nitride nanoparticles reinforced biopolymer nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (2018) 1-16.
- Shen, H., Zhang, L., Liu, M., and Zhang, Z., Biomedical Applications of Graphene, *Theranostics*, 2 (2012) 283-294.
- Sheng, Z.H., Gao, H.L., Bao, W.J., Wang, F.B., Xia, X.H., Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 390-395.



- Shin, S.R., Li, Y.C., Jang, H.L., Khoshakhlagh, P., Akbari, M., Nasajpour, A., Zhang, Y.S., Tamayol, A., Khademhosseini, A., Graphene-based materials for tissue engineering, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 105 (2016) 255-274.
- Shou, S.B., Jun, F.W., Wei, L.J., Tao, W.R., Xin, T.Z., Bin, Y.X., Nitric Acid Modification of Graphene Nanosheets Prepared by Arc-Discharge Method and Their Enhanced Electrochemical Properties, *Acta Physica Polonica*, 28 (2012) 1726-1732.
- Silva, K.K.H., Huang, H.H., Joshi, R.K., Yoshimura, M., Chemical reduction of graphene oxide using green reductants, *Carbon* 119 (2017) 190-199.
- Singh, K., Ohlan, A., and Dhawan, S.K., Polymer-Graphene Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications, *Nanocomposites*, Chapter 3, 2012.
- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I., Seal, S., Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, 56 (2011) 1178-1271.
- Sohail, M., Saleem, M., Ullah, S., Saeed, N., Afridi, A., Khan, M., Arif, M., Modified and improved Hummer's synthesis of graphene oxide for capacitors applications, *Modern Electronic Materials*, 3 (2017) 110-116.
- Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E., Production, properties and potential of graphene, *Carbon*, 48 (2010) 2127-2150.
- Son, Y.R., Rhee, K.Y., Park, S.J., Influence of reduced graphene oxide on mechanical behaviors of sodium carboxymethyl cellulose, *Composites Part B*, 83 (2015) 36-42.
- Song, E., Han, W., Li, C., Cheng, D., Li, L., Liu, L., Zhu, G., Song, Y., Tan, W., Hyaluronic Acid-Decorated Graphene Oxide Nanohybrids as Nanocarriers for Targeted and pH-Responsive Anticancer Drug Delivery, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6 (2014) 11882-11890.
- Srinivas, G., Burressa, J., and Yildirim, T., Graphene oxide derived carbons (GODCs): synthesis and gas adsorption properties, *Energy and Environmental Science*, 5 (2012) 6453-6459.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45 (2007) 1558-1565.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., Graphene-based composite materials, *Nature*, 442 (2006) 282-286.

- Sudesh, B., Kumar, N., Das, S., Bernhard, C., Varma, G.D., Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB<sub>2</sub>, *Superconductor Science and Technology*, 26 (2013) 1-8.
- Sugama, T., Butcher, T., Self-degradable Cementitious Sealing Materials, Sustainable Energy Technologies Department, U.S. Department of Energy, 2010.
- Suk, M.E. and Aluru, N.R., Water Transport through Ultrathin Graphene, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 1590-1594.
- Sun, Y., Du, C., An, M., Du, L., Tan, Q., Liu, C., Gao, Y., Yin, G., Boron-doped graphene as promising support for platinum catalyst with superior activity towards the methanol electrooxidation reaction, *Journal of Power Sources*, 300 (2015) 245-253.
- Suvarnaphaet, P. and Pechprasarn, S., Graphene-Based Materials for Biosensors: A Review, *Sensors*, 17 (2017) 2161-2184.
- Şat, F., Yarıiletkenlerde İletkenlik Ölçümleri, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2010.
- Taghizadeh, M.T., Aghjekohal, P.S., Sonocatalytic degradation of 2-hydroxyethyl cellulose in the presence of some nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry*, 26 (2015) 265-272.
- Taherian, F., Marcon, V., Vegt, N.F.A., Leroy, F., What Is the Contact Angle of Water on Graphene, *Langmuir*, 29 (2013) 1457-1465.
- Tallan, N.M., *Electrical conductivity in ceramics and glass*, Vol. 1, New York, 1974.
- Tang, L., Li, X., Du, D., He, C., Fabrication of multilayer films from regenerated cellulose and graphene oxide through layer-by-layer assembly, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (2012) 341-346.
- Terzopoulou, Z., Kyzas, G.Z., and Bikiaris, D.N., Recent Advances in Nanocomposite Materials of Graphene Derivatives with Polysaccharides, *Materials*, 8 (2015) 652-683.
- The element carbon, <https://education.jlab.org/itselemental/ele006.html> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**).
- The element carbon, <https://www.worldofmolecules.com/elements/carbon.htm> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**)
- The Nobel Prize in Physics, 2010, A.K. Geim, K.S. Novoselov, <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**)

- Thirumal, V., Pandurangan, A., Jayavel, R., Ilangovan, R., Synthesis and characterization of boron doped graphene nanosheets for supercapacitor applications, *Synthetic Metals*, 220 (2016) 524–532.
- Tian, B., Wang, C., Zhang, S., Feng, L., and Liu, Z., Photothermally Enhanced Photodynamic Therapy Delivered by Nano-Graphene Oxide, *ACS Nano*, 5 (2011) 7000-7009.
- Tian, H., Wang, L., Sofer, Z., Pumera, M., Bonanni, A., Doped Graphene for DNA Analysis: the Electrochemical Signal is Strongly Influenced by the Kind of Dopant and the Nucleobase Structure, *Scientific Reports*, 6 (2016) 33046-33055.
- Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M.H., Ersoy, M.S., Karataş, Ş., Yazıcı, M., Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu, *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20 (2016) 349-357.
- Toh, S.Y., Loh, K.S., Kamarudin, S.K., Daud, W.R.W., Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization, *Chemical Engineering Journal*, 251 (2014) 422-434.
- Torres, I.C., Graphene: A New Era, Introduction of Nanotechnology, Florida International University, Miami, USA, 2013.
- Trivedi, M.K., Nayak, G., Patil, S., Tallapragada, R.M., Mishra, R., Influence of Biofield Treatment on Physicochemical Properties of Hydroxyethyl Cellulose and Hydroxypropyl Cellulose, *Journal of Molecular Pharmaceutics and Organic Process Research*, 3 (2015) 1-7.
- Tsang, C.H.A., Kwok, H.Y.H., Cheng, Z., Leung, D.Y.C., The applications of graphene-based materials in pollutant control and disinfection, *Progress in Solid State Chemistry*, 45-46 (2017) 1-8.
- Tuinstra, F., Koenig, J.L., Raman Spectrum of Graphite, *The Journal of Chemical Physics*, 53 (1970) 1126-1130.
- Tüylek, Z., Biyosensörler ve Nanoteknolojik Etkileşim, *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 6 (2017) 71-80.
- Twelve principles of Green Chemistry, *ACS Chemistry for Life*, <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**).
- Vaccaro, L., Green chemistry, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 12 (2016) 2763-2765.

- Valentini, L., Cardinali, M., Fortunati, E., Torre, L., Kenny, J.M., A novel method to prepare conductive nanocrystalline cellulose/graphene oxide composite films, *Materials Letters*, 105 (2013) 4-7.
- Wang, G., Feng, W., Zeng, X., Wang, Z., Feng, C., McCarthy, D.T., Deletic, A., Zhang, X., Highly recoverable TiO<sub>2</sub>-GO nanocomposites for stormwater disinfection, *Water Research*, 94 (2016) 363-370.
- Wang, J., Ma, F., Liang, W., Sun, M., Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures, *Materials Today Physics*, 2 (2017) 6-34.
- Wang, Q., Li, J., Winandy, J.E., Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood, *Wood Science and Technology*, 38 (2004) 375-389.
- Wang, S., Zhang, L., Xia, Z., Roy, A., Chang, D.W., Baek, J.B., and Dai, L., BCN Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 4209-4212.
- Wang, W., Li, G., Wang, Q., Li, G., Ye, S., Gaoz, X., Sulfur-Polypyrrole/Graphene Multi-Composites as Cathode for Lithium-Sulfur Battery, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013) A805-A810.
- Wang, X. and Shi, G., An introduction to the chemistry of graphene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 28484-28504.
- Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., and Chen, Y., Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 13103-13107.
- Wang, Y., Wang, C., Wang, Y., Liu, H., Huang, Z., Boric Acid Assisted Reduction of Graphene Oxide: A Promising Material for Sodium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8 (2016) 18860-18866.
- Wu, M., Kempaiah, R., Huang, P.J.J., Maheshwari, V., and Liu, J., Adsorption and Desorption of DNA on Graphene Oxide Studied by Fluorescently Labeled Oligonucleotides, *Langmuir*, 27 (2011) 2731-2738.
- Wu, T., Shen, H., Sun, L., Cheng, B, Liu, B., and Shenc, J., Nitrogen and boron doped monolayer graphene by chemical vapor deposition using polystyrene, urea and boric acid, *New Journal of Chemistry*, 36 (2012)1385-1391.
- Wu, Z.S., Ren, W., Xu, L., Li, F., Cheng, H.M., Doped Graphene Sheets As Anode Materials with Superhigh Rate and Large Capacity for Lithium Ion Batteries, *ACS Nano*, 5 (2011) 5463-5471.

- Xie, X., Hu, K., Fang, D., Shang, L., Tran, S.D., and Cerruti, M., Graphene and hydroxyapatite self-assemble into homogeneous, free standing nanocomposite hydrogels for bone tissue engineering, *Nanoscale*, 7 (2015) 7992-8002.
- X-rays Illuminate a Microscopic Picture of the Correlation between Nitrogen Dopant Bond Type and Electronic Effects in Single-layer Graphene, Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, <https://www-ssrl.slac.stanford.edu/content/science/highlight/2013-02-28/x-rays-illuminate-microscopic-picture-correlation-between-nitrogen> (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**)
- Xu, X., Yuan, T., Zhou, Y., Li, Y., Lu, J., Tian, X., Wang, D., Wang, J., Facile synthesis of boron and nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 16043-16052.
- Xue, Y., Yu, D., Dai, L., Wang, R., Li, D., Roy, A., Lu, F., Chen, H., Liu, Y., Qu, J., Three-dimensional B,N-doped graphene foam as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 12220-12226.
- Yadav, M., Rhee, K.Y., Jung, I.H., Park, S.J., Eco-friendly synthesis, characterization and properties of a sodium carboxymethyl cellulose/graphene oxide nanocomposite film, *Cellulose*, 20 (2013) 687-698.
- Yadav, M., Rhee, K.Y., Park, S.J., Synthesis and characterization of graphene oxide/carboxymethylcellulose/alginate composite blend films, *Carbohydrate Polymers*, 110 (2014) 18-25.
- Yang, H., Bremner, D.H., Tao, L., Li, H., Hu, J., Zhu, L., Carboxymethyl chitosan-mediated synthesis of hyaluronic acid-targeted graphene oxide for cancer drug delivery, *Carbohydrate Polymers*, 135 (2016) 72-78.
- Yang, K., Zhang, S., Zhang, G., Sun, X., Lee, S.T., and Liu, Z., Graphene in Mice: Ultrahigh In Vivo Tumor Uptake and Efficient Photothermal Therapy, *Nano Letters*, 10 (2010) 3318-3323.
- Yang, L., Tseng, Y.T., Suo, G., Chen, L., Yu, J., Chiu, W.J., Huang, C.C., and Lin, C.H., Photothermal Therapeutic Response of Cancer Cells to Aptamer–Gold Nanoparticle-Hybridized Graphene Oxide under NIR Illumination, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7 (2015) 5097-5106.
- Yang, Q., Pan, X., Clarke, K., Li, K., Covalent Functionalization of Graphene with Polysaccharides, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 310-317.

- Yang, X., Zhang, X., Liu, Z, Ma, Y., Huang, Y., Chen, Y., High-Efficiency Loading and Controlled Release of Doxorubicin Hydrochloride on Graphene Oxide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 17554-17558.
- Yang, Y., Zhang, Y.M., Chen, Y., Zhao, D., Chen, J.T., Liu, Y., Construction of a Graphene Oxide Based Noncovalent Multiple Nanosupramolecular Assembly as a Scaffold for Drug Delivery, *Chemistry–A European Journal*, 18 (2012) 4208-4215.
- Yeom, D.Y., Jeon, W., Tu, N.D.K., Yeo, S.Y., Lee, S.S., Sung, B.J., Chang, H., Lim, J.A., Kim, H., High-concentration boron doping of graphene nanoplatelets by simple thermal annealing and their supercapacitive properties, *Scientific Reports*, 5 (2015) 1-10.
- Yiğit, H., Alkılıç, S., 2014, Bor ve Bor Ürünlerinin Üretim ve Reaksiyonları, [http://www.anorganik.org/wp-content/uploads/2014/11/4.grup2\\_.pdf](http://www.anorganik.org/wp-content/uploads/2014/11/4.grup2_.pdf) (Erişim tarihi: **11 Mart 2019**)
- Young, R.J., Kinloch, I.A., Gong, L., Novoselov, K.S., The mechanics of graphene nanocomposites: A review, *Composites Science and Technology*, 72 (2012) 1459-1476.
- Yuan, B., Xing, W., Hu, Y., Mu, X., Wang, J., Tai, Q., Li, G., Liu, L., Liew, K.M., Hu, Y., Boron/phosphorus doping for retarding the oxidation of reduced graphene oxide, *Carbon*, 101 (2016) 152-158.
- Zhang, B., Wang, Y., Zhai, G., Biomedical applications of the graphene-based materials, *Materials Science and Engineering C*, 61 (2016) 953-964.
- Zhang, H., Zhai, D., and He, Y., Graphene oxide/polyacrylamide/carboxymethyl cellulose sodium nanocomposite hydrogel with enhanced mechanical strength: preparation, characterization and the swelling behavior, *RSC Advances*, 4 (2014) 44600-44609.
- Zhang, K., Zhang, L.L., Zhao, X.S., Wu, J., Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 1392-1401.
- Zhang, L., Lu, Z., Zhao, Q., Huang, J., Shen, H., and Zhang, Z., Enhanced Chemotherapy Efficacy by Sequential Delivery of siRNA and Anticancer Drugs Using PEI-Grafted Graphene Oxide, *Small*, 7 (2011) 460-464.
- Zhang, L., Xia, J., Zhao, Q., Liu, L., Zhang, Z., Functional Graphene Oxide as a Nanocarrier for Controlled Loading and Targeted Delivery of Mixed Anticancer Drugs, *Small*, 6 (2010) 537-544.

- Zhang, Q., Wu, Z., Li, N., Pu, Y., Wang, B., Zhang, T., Tao, J., Advanced review of graphene-based nanomaterials in drug delivery systems: Synthesis, modification, toxicity and application, *Materials Science and Engineering C*, 77 (2017) 1363-1375.
- Zhang, W., Guo, Z., Huang, D., Liu, Z., Guo, X., Zhong, H., Synergistic effect of chemophothermal therapy using PEGylated graphene oxide, *Biomaterials*, 32 (2011) 8555-8561.
- Zhang, W., Liu, T., Xu, J., Preparation and characterization of  $^{10}\text{B}$  boric acid with high purity for nuclear industry, *Springer Plus*, 5 (2012) 1202-1211.
- Zhang, Y., Liu, Y., Wang, X., Sun, Z., Ma, J., Wu, T., Xing, F., Gao, J., Porous graphene oxide/carboxymethyl cellulose monoliths, with high metal ion adsorption, *Carbohydrate Polymers*, 101 (2014) 392-400.
- Zhang, Z., Klausen, L.H., Chen, M., Dong, M., Electroactive Scaffolds for Neurogenesis and Myogenesis: Graphene-Based Nanomaterials, *Small*, 14 (2018) 1-22.
- Zhang, Z., Yang, R., Novel Nanocomposites Based on Hydroxyethyl Cellulose and Graphene Oxide, *Fibers and Polymers*, 8 (2017) 334-341.
- Zhao, H., Ding, R., Zhao, X., Li, Y., Qu, L., Pei, H., Yildirim, L., Wu, Z., Zhang, W., Graphene-based nanomaterials for drug and/or gene delivery, bioimaging, and tissue engineering, *Drug Discovery Today*, 22 (2017) 1302-1317.
- Zhou, T., Zhou, X., Xing, D., Controlled release of doxorubicin from graphene oxide based charge-reversal nanocarrier, *Biomaterials*, 35 (2014) 4185-4194.
- Zhou, W., Apkarian, R.P., Wang, Z.L., and Joy, D., *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*, Springer, 2006.
- Zhu, J., Yang, D., Yin, Z., Yan, Q., and Zhang, H., Graphene and Graphene-Based Materials for Energy Storage Applications, *Small*, 10 (2014) 3480-3498.
- Zhu, S., Zhang, J., Qiao, C., Tang, S., Li, Y., Yuan, W., Li, B., Tian, L., Liu, F., Hu, R., Gao, H., Wei, H., Zhang, H., Sun, H., and Yang, B., Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications, *Chemical Communications*, 47 (2011) 6858-6860.
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., and Ruoff, R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Advanced Materials*, 22 (2010) 3906-3924.
- Zhu, Y., Sun, Z., Yan, Z., Jin, Z., and Tour, J.M., Rational Design of Hybrid Graphene Films for High-Performance Transparent Electrodes, *ACS Nano*, 5 (2011) 6472-6479.

Zou, L., Wang, L., Wu, Y., Ma, C., Yu, S., Liu, X., Trends Analysis of Graphene Research and Development, Journal of Data and Information Science, 3 (2018) 82-100.

Zubair, M., Jose, J., Emwas, A.H., Al-Harthia, M.A., Effect of modified graphene and microwave irradiation on the mechanical and thermal properties of poly(styrene-co-methyl methacrylate)/graphene nanocomposites, Surface and Interface Analysis, 46 (2014) 630-639.



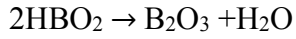
## EKLER

**Ek 1.** H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün ayrışma reaksiyonu.

Düşük sıcaklıkta, T<130°C, metaborik asit (HBO<sub>2</sub>) oluşmaktadır.



Orta ve yüksek sıcaklıklarda, T>130°C, bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oluşmaktadır.

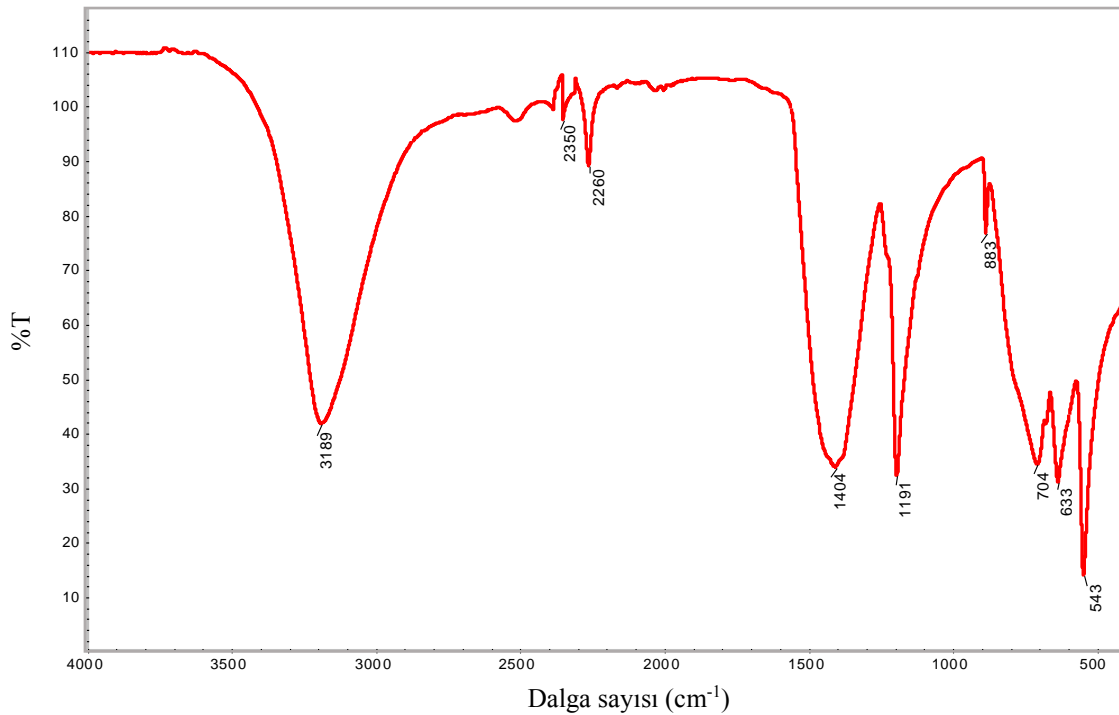


**Ek 2.** XRD verileri kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile yapılan hesaplanma sonucunda, bu tez çalışmasında kullanılan orijinal grafenin tabaka sayısı **6** olarak hesaplanmıştır. Debye-Scherrer denklemi:

$$L_a = \frac{K \times \lambda}{\beta_{002} \times \cos \theta_{002}} \quad \text{Tabaka sayısı} = \frac{L_a}{d_{002}}$$

Burada, L<sub>a</sub>, kristal boyutu, K, Scherrer sabiti (grafen için 0,89), λ, X-ışınının dalga boyu, β<sub>002</sub>, yarı yükseklikte tam genişlik (FWHM), θ<sub>002</sub>, Bragg açısı, d<sub>002</sub>, düzlemler arası mesafeyi göstermektedir.

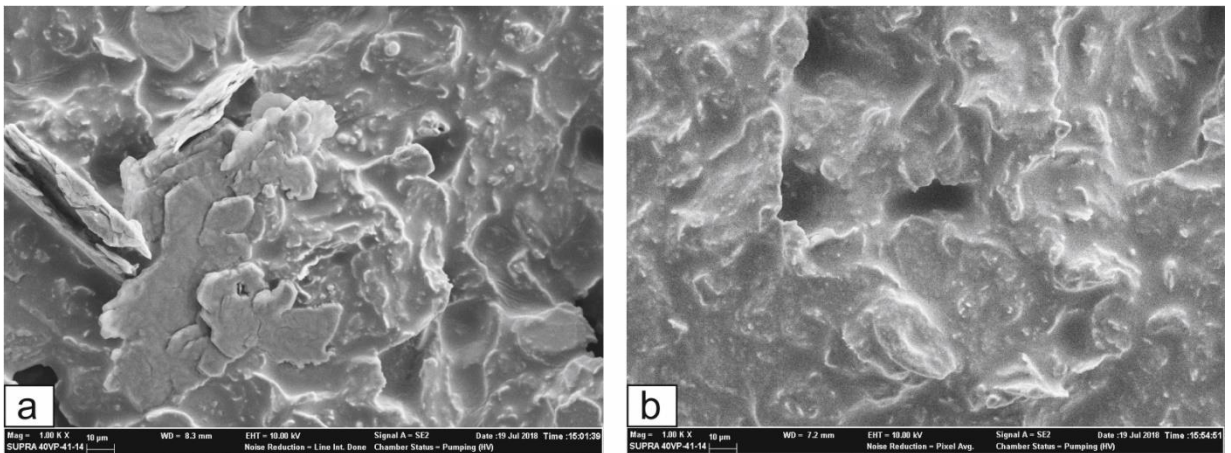
**Ek 3.** H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün FT-IR spektrumu.



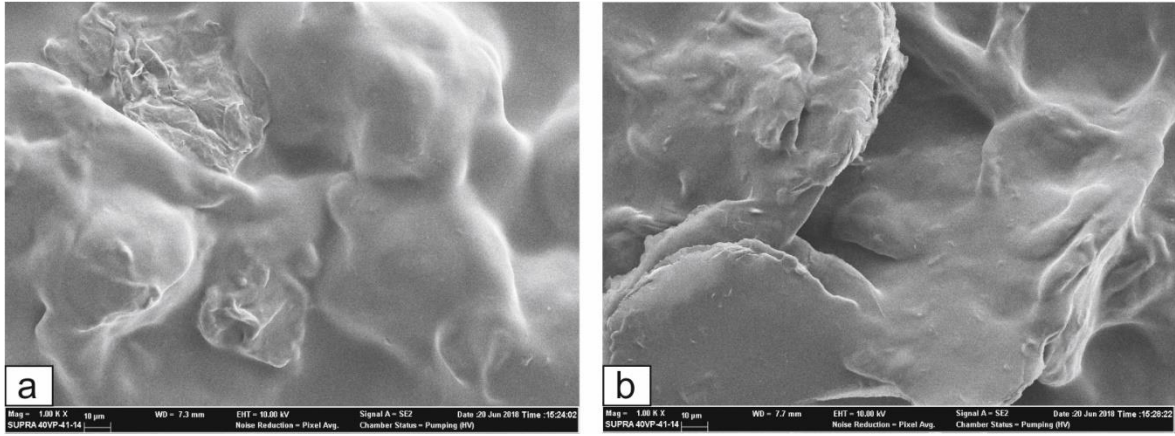
**Ek 4.** H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'e ait 98-028-1322 kodlu XRD verileri.

No.	h	k	l	d-mesafesi [Å]	Pos. [°2Th.] θ	I (%)
1	0	1	0	6,10115	14,506	35,4
2	1	0	1	5,14319	17,227	17,3
3	0	1	2	3,76296	23,625	13,1
4	2	-1	0	3,52250	25,263	0,4
5	1	1	1	3,30531	26,953	2,5
6	0	0	3	3,18700	27,974	100,0
7	0	2	0	3,05057	29,252	1,2
8	2	0	1	2,90623	30,740	29,2
9	2	-1	2	2,83580	31,523	1,2
10	0	1	3	2,82483	31,649	9,4
11	0	2	2	2,57159	34,860	19,8
12	1	1	3	2,36328	38,046	0,3
13	1	2	0	2,30602	39,028	1,6
14	2	1	1	2,24174	40,195	19,0
15	0	1	4	2,22555	40,500	0,7
16	0	2	3	2,20373	40,919	0,9
17	3	-2	2	2,07700	40,539	12,8
18	0	3	0	2,03372	44,514	0,3
19	3	0	1	1,98921	45,566	3,2
20	1	1	4	1,97788	45,842	0,3
21	2	0	4	1,88148	48,336	3,1
22	0	3	2	1,87141	48,613	1,2
23	1	2	3	1,86824	48,700	1,0
24	0	1	5	1,82468	49,942	0,8

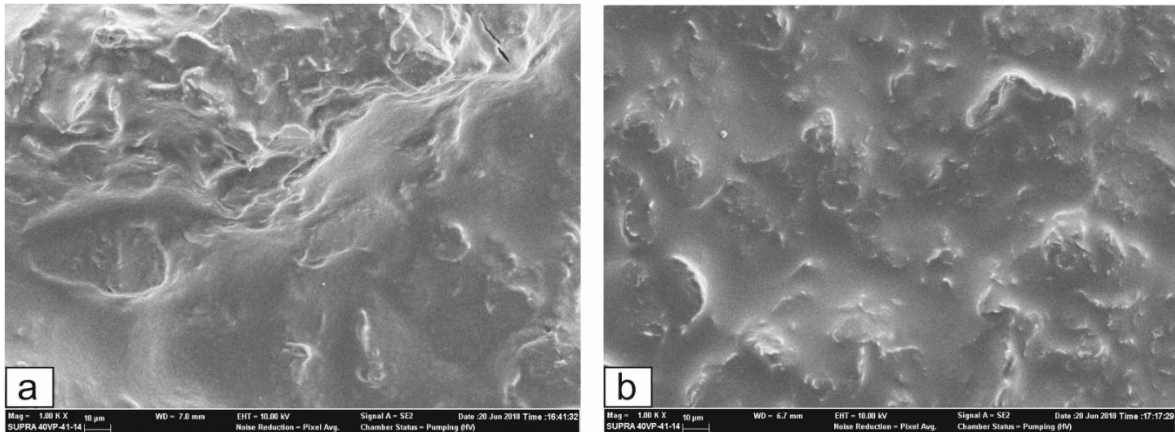
**Ek 5.** a) 2-HEC/0,25 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen ve b) 2-HEC/0,25 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerine ait SEM görüntüleri.



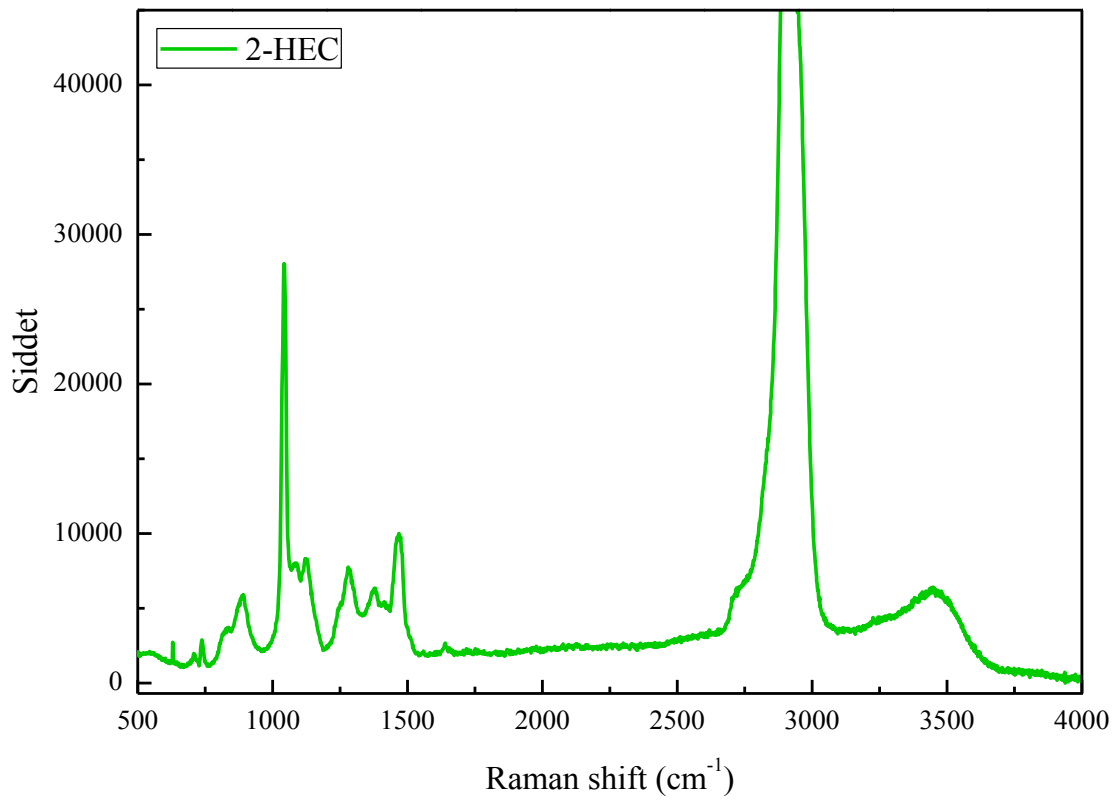
**Ek 6.** a) Na-CMC/0,25 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen ve b) Na-CMC/0,25 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerine ait SEM görüntüleri.



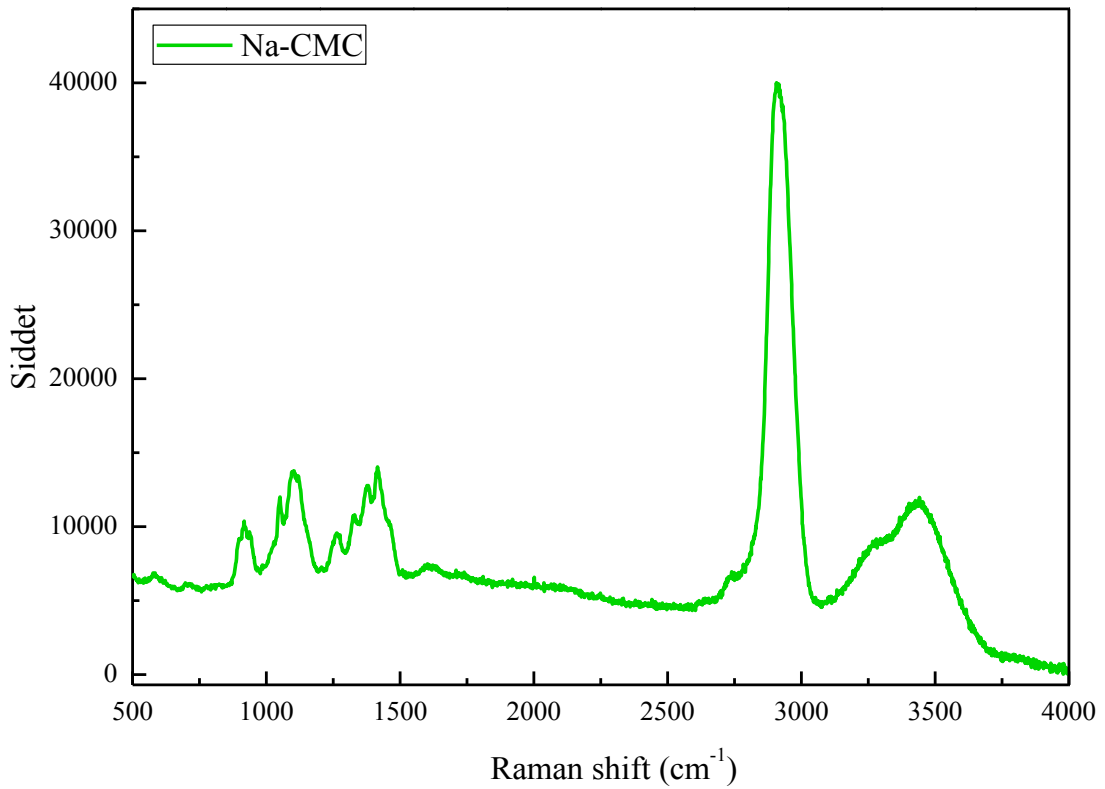
**Ek 7.** a) HPMC/0,25 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HCl modifiye grafen ve b) HPMC/0,25 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katkılı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerine ait SEM görüntüleri



**Ek 8.** 2-HEC filmine ait Raman spektrumu.



**Ek 9.** Na-CMC filmine ait Raman spektrumu.





HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 16/04/2019

Tez Başlığı: **Grafen Esaslı Yeşil Nanokompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılması**

Yukarıda başlığı gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler, d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 231 sayfalık kısmına ilişkin, 04/04/2019 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4 (dört) 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

16/04/2019  
Tarih ve İmza

**Adı Soyadı:** Esra KILIÇ  
**Öğrenci No:** N12146356  
**Anabilim Dalı:** KİMYA  
**Programı:** DOKTORA  
**Statüsü:**  Y.Lisans  Doktora  Bütünleşik Dr.

**DANIŞMAN ONAYI**

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

# ÖZGEÇMİŞ

## Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Esra KILIÇ

Doğum Yeri: Ankara

E-posta: esraklc86@gmail.com

## Eğitim

Lisans: Niğde Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü

Doktora: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü

**Yabancı Dil ve Düzeyi:** İngilizce/İyi

**İş Deneyimi:** Hacettepe Üniversitesi-Öğretim Görevlisi (2013-)

**Deneyim Alanları:** Fizikokimya

## Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi:

Bu tez çalışması, 11630 proje numaralı Doktora Tez Projesi kapsamında, Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 14586,00 TL bütçe ile desteklenmiştir.

**Tezden Üretilmiş Yayınlar : -**

## Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

1. Esra Kılıç, Nursel Pekel Bayramgil, Preparation and characterization of Hydroxypropyl Methyl Cellulose-Graphene Nanocomposite Films, 28th National Chemistry Congress (UKK), Poster Sunum, Mersin, August 15-21, **2016**.

2. Esra Kılıç, Nursel Pekel Bayramgil, Preparation and Characterization of Boric Acid Doped Hydroxypropyl Methyl Cellulose-Graphene Nanocomposite Films, 3rd Emerging 2D Materials and Graphene Conference, Poster Sunum, İstanbul, October 20-21, **2016**.
3. Esra Kılıç, Nursel Pekel Bayramgil, Eco-Friendly Hydroxypropyl Methyl Cellulose-Graphene Nanocomposite Films, Preparation And Characterization, 13th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR-13), Poster Sunum, Antalya, October 22-25, **2017**.
4. Esra Kılıç, Nursel Pekel Bayramgil, Sodyum Karboksimetil Selüloz-Grafen Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK), Sözlü Sunum, Van, Eylül 6-9, **2018**.