

T.C  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**CVD TEKNİĞİYLE HAZIRLANMIŞ GRAFEN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE GLİKOZ OKSİDASYONUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Aykut ÇAĞLAR  
DANIŞMAN: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK  
II. DANIŞMAN: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

VAN-2018



T.C  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**CVD TEKNİĞİYLE HAZIRLANMIŞ GRAFEN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE GLİKOZ OKSİDASYONUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Aykut ÇAĞLAR

VAN-2018



## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK danışmanlığında, Aykut ÇAĞLAR tarafından sunulan "CVD TEKNİĞİYLE HAZIRLANMIŞ GRAFEN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE GLİKOZ OKSİDASYONUN İNCELENMESİ" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 17/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

İmza:



Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin AKAY

İmza:



Üye: Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

İmza:



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27.07.2018 tarih ve 2018/35-E sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü





## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



İmza  
Aykut ÇAĞLAR





## ÖZET

### **CVD TEKNİĞİYLE HAZIRLANMIŞ GRAFEN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE GLİKOZ OKSİDASYONUN İNCELENMESİ**

ÇAĞLAR, Aykut

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

II. Danışman: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

Temmuz 2018, 41 Sayfa

Bu çalışmada, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemi ile grafen sentezi yapılmıştır. Grafen sentezinde metan akış hızı (0.5-7.5 sccm), hidrojen akış hızı (0-50 sccm) ve süre (20-40 dk) parametreleri incelenmiştir. Bu parametreler ile 10 farklı grafen ITO (İndium Tin Oxide) elektrotu üzerine kaplanmıştır. ITO üzerine kaplanan grafen elektrotun glikoz oksidasyon aktivitesi araştırılmıştır. Bu 10 farklı grafenin fiziksel karakterizasyonu Raman Spektroskopisi, SEM ve XPS karakterize edilmiş ve döngüsel voltametre (CV) elektrokimyasal yöntemi ile aktiviteleri ölçülmüştür. Sonuç olarak ITO üzerine kaplanan 10 farklı grafen elektrot içerisinde en iyi aktiviteyi 7 numaralı elektrot göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** CV, CVD, Glikoz oksidasyonu, Grafen, ITO



## ABSTRACT

### GRAPHENE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION VE GLUCOSE OXIDATION OF PREPARED BY THE CVD TECHNIQUE

ÇAĞLAR, Aykut

M. Sc., Thesis, Chemistry Engineering Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

2<sup>nd</sup> Supervisor: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

July 2018, 41 Pages

In this study, a chemical vapor deposition (CVD) method was used to synthesize graphene. Methane flow rate (0.5-7.5 sccm), hydrogen flow rate (0-50 sccm) ve time parameters (20-40 min) in graphene synthesis were investigated. With these parameters, 10 different graphite ITO (Indium Tin Oxide) electrodes are coated. The glucose oxidation activity of the graphite electrode coated on ITO was investigated. The physical characterization of these 10 different graphites was characterized by Raman Spectroscopy, SEM ve XPS characterization ve electrochemical cyclic voltammetry (CV) method. As a result, electrode 7 showed the best activity among the 10 different graphene electrodes graphene on ITO.

**Keywords:** CV, CVD, Glucose oxidation, Graphene, ITO



## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, iki yıl boyunca değerli bilgilerini bizlerle paylaşan, kullveığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam; Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK'a, ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmayan sayın Prof. Dr. Nahit AKTAŞ'a ve tez çalışması boyunca bilgi ve tecrübeleri ile bana destek olan Dr. Öğr. Üyesi Özlem ŞAHİN'ine, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgileri ile bizlere yardım eden başta, Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI olmak üzere Kimya Mühendisliği bölümündeki tüm hocalarıma, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Berdan ULAŞ'a arkadaşlarım Yonca YILMAZ ve Fırat SALMAN'a, çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme ve hayat arkadaşım Zelal KOR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

17/07/2018

Aykut ÇAĞLAR



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ.....	2
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
3.1. CVD ile Grafen Sentezi.....	15
3.2. Grafen Transferi.....	16
3.3. Elektrokimyasal Ölçümler.....	17
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	19
4.1. Raman Sonuçları.....	19
4.2. SEM Sonuçları.....	26
4.3. XPS Sonuçları.....	30
4.4. Elektrot Aktivitelerinin Elektrokimyasal Tekniklerle İncelenmesi.....	31
4.4.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları.....	31
5. SONUÇ .....	32
KAYNAKLAR.....	35
ÖZ GEÇMİŞ.....	41





## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. CVD yöntemi ile grafen sentez koşulları.....	19
Çizelge 4.2. Raman spektrumlarından elde edilen pik şiddetleri ve oranları.....	25





## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Grafen kafesi içinde eş zamanlı katkılama ile azot atomların Katkılanması (Wei ve ark., 2009).....	12
Şekil 3.1. Üzerine grafen kaplı nikel folyo.....	17
Şekil 4.1. 1 numunesini Raman Spektroskopisi Sonuçları.....	20
Şekil 4.2. 2 numunesini Raman Spektroskopisi Sonuçları.....	20
Şekil 4.3. 3 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.....	21
Şekil 4.4. 4 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.....	21
Şekil 4.5. 5 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.....	22
Şekil 4.6. 6 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.....	22
Şekil 4.7. 7 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.....	23
Şekil 4.8. 8 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.....	23
Şekil 4.9. 9 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.....	24
Şekil 4.10. 10 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.....	24
Şekil 4.11. 1 numunesinin SEM görüntüsü.....	26
Şekil 4.12. 2 numunesinin SEM görüntüsü.....	26
Şekil 4.13. 3 numunesinin SEM görüntüsü.....	27
Şekil 4.14. 4 numunesinin SEM görüntüsü.....	27
Şekil 4.15. 5 numunesinin SEM görüntüsü.....	28
Şekil 4.16. 6 numunesinin SEM görüntüsü.....	28
Şekil 4.17. 7 numunesinin SEM görüntüsü.....	28
Şekil 4.18. 8 numunesinin SEM görüntüsü.....	29
Şekil 4.19. 9 numunesinin SEM görüntüsü.....	29

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.20. 10 numunesinin SEM görüntüsü.....	29
Şekil 4.21. XPS C 1s spektrumu.....	30
Şekil 4.22. 0.1 M pH 7.4 fosfat tampon çözeltisine 5 mM glikoz eklenerek farklı elektrolar için elde edilen voltamogramlar (tarama hızı:50 mV s <sup>-1</sup> ).....	31
Şekil 4.23. 0.1 M pH 7.4 fosfat tampon çözeltisine 5 mM glikoz eklenerek elde edilen voltamogramlar.....	32
Şekil 4.24. 0.1 M pH 7.4 fosfat tampon çözeltisine A) ITO, B) 9/ITO, C) 4/ITO, D) 7/ITO elektrolar için a) 0 mM ve b) 5 mM glikoz eklenerek elde edilen voltamogramlar (tarama hızı:50 mV s <sup>-1</sup> ).....	32



## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklama

CA	Kronoamperometri
CV	Dönüşümlü Voltametri
eV	Elektron Volt
M	Molarite
mA	Miliamper
mg	Miligram
ml	Mililitre
mM	Milimol
mV	Milivolt
°C	Santigrat Derece Sıcaklık
sccm	Dakika Başına Akan Standart Santimetreküp

### Kısaltmalar

### Açıklama

AA	Askorbik Asit
Ar	Argon
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
GOx	Gilikoz Oksidaz

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

**ITO**

**NaBH<sub>4</sub>**

**SEM**

**UA**

**XPS**

Hidrojen Peroksit

İndium Tin Oxide

Sodyum Borhidrür

Taramalı Elektron Mikroskobu

Ürik Asit

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi



## 1. GİRİŞ

Günümüzde birçok hastalığın ön teşhisinde özellikle kveaki (glikoz, vb.) seviyeleri takip edilerek tedaviye başlanmaktadır. Glikoz tespiti insan hayatında ve metabolizmasında büyük bir öneme sahiptir. İnsan kanındaki glikoz seviyesinin değişmesi diyabet hastalığına yol açar. Dünya'daki önemli sağlık sorunların başında diyabet hastalığı gelmektedir. Glikoz tayininde genellikle spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerle analizde, kullanılan cihazların pahalı olması ve sabit bir yerde çalışmaya ihtiyaç duyulması gibi dezavantajları vardır (Li ve ark., 2017; Ngo ve ark., 2017; Samuei ve ark., 2017; Shabnam ve ark., 2017). Bu yöntemler arasında floresans, spektrofotometri veya elektrokemilüminesans kıyasla, glikozun tespiti, düşük maliyet, hassasiyet, taşınabilirlik ve yüksek verimlilik, geniş alanlarda kullanılabilmesi gibi avantajları olan elektrokimyasal yöntemlerle tayin edilecek hedef analitin konsantrasyonunu ölçmek mümkündür (Al-Sagur ve ark., 2017; He ve ark., 2017).

Grafen, 3D yapılı grafit'den ayrılan altıgen, tek atomlu ve iki boyutlu (2D) bir  $sp^2$ -hibrit karbon atomu tabakasıdır. Bununla birlikte grafen dünyada ilk iki boyutlu nanometeryali olarak bilinmektedir. Geniş yüzey alanı, yüksek termal iletkenliği ve kimyasal dayanıklılığı benzersiz özelliklerinin olduğunu göstermektedir. Son zamanlarda, performans ve potansiyel uygulamadaki üstünlüğü ile en çok aranan 2D katmanlı nano malzemelerden biridir. Manchester Üniversitesi'nde Vere Geim ve Kostia Novoselov adında iki araştırmacı 2004 yılında grafeni izole etti ve bu çalışmalarına 6 yıl sonra Nobel ödülü verildi (Bollella ve ark., 2017; Geng ve ark., 2017; Wang ve ark., 2017).

Son zamanlarda grafen, çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Grafen üretim teknikleri arasında mekanik bölünme, kimyasal soyulma, epitaksil büyüme, Hummers metodu, 4H-SiC'nin süblimasyonu ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) vardır. Bu yöntemler arasında CVD geniş alan film ve yüksek kaliteli grafen üretimi için doğal olarak ölçeklendirilebilen önemli bir gelişme yöntemi olarak meydana gelmiştir (Tan ve ark., 2012; Yao ve Wong, 2012; Liu ve ark., 2014; Seo ve ark., 2017). CVD, geniş ölçekte değişen yapılarda ve çaplarda grafen üretiminde en iyi yöntemlerden biridir (Atchudan ve ark., 2013).

Bu çalışmada öngörülen amaçlar ve hedefler şunlardır;

- CVD yöntemi ile grafen sentezi,
- Grafenin, metan akış hızı, hidrojen akış hızı ve süre parametreleri altında sentezlenmesi,
- Grafenin yapısal ve elektronik karakterizasyonun yapılarak tanımlanması,
- Grafen kaplı elektrotların glikoz oksidasyonu için aktiviteleri incelenerek, bu katalizörlerin sentez yöntemi modifiye edilerek (sıcaklık, basınç, zaman vb.) parçacık boyutları maksimum aktivasyon için ayarlanacaktır.

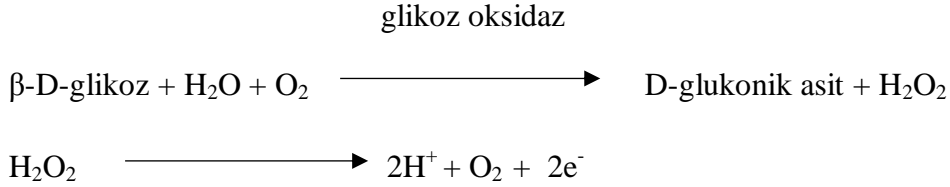




## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Glikoz, gelişmiş canlı organizmaların yaşamı için en önemli karbonhidratlardan biridir. Hücrelerin enerji kaynağı olmasının yanı sıra proteinlerin üretiminde ve lipid metabolizmasında kullanılan 6 karbonlu bir şekerdir. Kveaki glikoz miktarı insülin ve glukagon hormonları ile belli değerlerde tutulur. Sağlıklı bir insanın kanındaki glikoz derişimi 4.4-6.6 mM olmalıdır (Li ve ark., 2009). Özellikle insülin hormonu tarafından baskılanan glikoz, bu hormonun yeterli miktarda üretilmediği durumlarda olması gereken derişimin üstüne çıkar. Glikozun kveaki derişiminin yüksek olması günümüzde sıkça karşılaşılan bir hastalık olan diyabete yol açar. Diyabetli hastalarda görme bozuklukları, sinir hasarı, kalp yetmezliği, yaraların geç iyileşmesi gibi rahatsızlıklar gözlenebilir. Bu bozukluk, halk sağlığını yakından ilgilendirdiği ve ileri dönemlerinde organlarda kalıcı hasarlara hatta ölüme yol açabildiği için kveaki glikoz seviyesi sürekli olarak takip edilmelidir (Comba ve ark., 2010; Rubianes ve ark., 2010). Glikoz canlı organizmalar için özellikle diyabet hastalarının klinik tanısı için önemli bir metabolittir. Bu yüzden glikozun hassas tayini yüksek öneme sahiptir. Glikozun tayininde çeşitli analitik yöntemler (floresans, kromatografi, spektrofotometri, elektrokemilüminesans ve elektrokimyasal yöntemler) kullanılmaktadır. Kromatografik ve spektrofotometrik yöntemlerle kveaki glikoz tayini mümkün olsa da, elektrokimyasal yöntemlere dayanan glikoz sensörleri, seçimlilik, duyarlılık ve tekrarlanabilirlik özellikleriyle beraber geniş ölçüm aralıkları, kullanım ömürlerinin uzun olması, hızlı ve ucuz tayin, kolay işletim, küçültülebilir ve sterilize edilebilir özelliklere sahip olmaları nedeniyle de klasik yöntemlere göre üstünlük sağlamaktadır. Ayrıca, diyabetli hastaların kendi glikoz ölçümlerini doğru, güvenilir ve hızlı yapabilmelerine olanak sağlar (Cash ve Clark, 2010). Özellikle, redoks aktif enzimlerle modifiye edilmiş elektrotlar mükemmel seçimliliğe ve duyarlılığa sahiptir. Lakin enzimlerin doğasından kaynaklı sıcaklık, pH, nem ve toksik kimyasallardan kolayca etkilenmesinden dolayı enzim temelli sensörlerin kararlılığı düşüktür (Heller ve Feldman, 2008; Wang, 2008).

GOx, glikoz ve oksijen arasındaki reaksiyonu katalizleyen katalizör olarak davranmakta böylece glikoz elektrot yüzeyinde oksitlenerek glukonik asit ve hidrojen peroksiti oluşturmaktadır.



Glikoz konsantrasyonu elektrotta üretilen hidrojen peroksitin tespiti ile bulunabilmektedir. Fakat reaksiyon aracı olarak serbest oksijene gerek duyulmaktadır. Oksijen miktarının yetersiz olduğu kan numunelerinde bu sensörün işletiminde ciddi sorunlarla karşılaşılabilen ve etkin olarak çalışmamaktadır. İkinci bir sorun ise kveaki askorbik asit ve ürik asit gibi elektroaktif türlerden kaynaklanan girişim problemidir. İkinci nesil glikoz sensör teknolojisi ile fizyolojik olmayan yapay bir aracı kullanılmasıyla birinci nesil sensörlerdeki aracı değiştirilerek oksijen ve elektron aktarım prosesinin iyileştirilmesi önerilmiştir. Böylelikle, ikinci nesil sensörler ferrosen ve ferrisiyanür gibi çeşitli yapay araçlar üzerinde enzim immobilizasyonu (GOx) ile oluşturulmaktadır (Zhu ve ark., 2012). Bu ikinci nesil sensörler birinci nesil sensörlerdeki birtakım sorunları ortadan kaldırırsa da yapılarında enzim bulunduğundan performansları ve duyarlılıkları; pH, sıcaklık ve nem gibi ortam koşullarına bağlıdır. Üçüncü nesil glikoz sensör teknolojisinde ise, reaksiyon aracısını ortadan kaldırarak, enzimin elektrot yüzeyine immobilize edilmesiyle, elektron transferinin direkt enzimden elektrotta gerçekleşmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bazı nano ya da mikro gözenekli materyaller GOx'ın immobilizasyonu için kullanılarak elektrot yüzey alanının büyümesiyle elektron transfer hızında artış olmaktadır. Bu üçüncü nesil sensörler birinci ve ikincideki eksikleri giderse de bunlar da hala enzimin aktivitesine bağlı olarak sıcaklık, nem, girişim, vs. gibi faktörlerden etkilenmektedir. Ayrıca enzim tabakasının kalınlığından kaynaklı elektron transfer prosesinin inhibisyonuyla da karşılaşılabilir (Toghill ve Compton, 2010; Zhu ve ark., 2012). Araştırmacılar,

yukarıda bahsedilen problemleri ortadan kaldırma amaçlı yeni sensörler geliştirmeye yönelmişlerdir. Glikozun direkt olarak elektrot yüzeyinde oksidasyonuna olanak veren enzimsiz sensörler geliştirilmiş ve böylelikle dördüncü nesil glikoz sensörler ortaya çıkmıştır. Bu sensörlerin tasarımında eşsiz özelliklerinden dolayı nanoparçacıklar kullanılmaktadır.

Daha önceki yıllarda herhangi bir analitin tayininde enzim esaslı biyosensörler kullanılırken, nanoteknoloji alanındaki gelişmeler sayesinde araştırmacılar enzimsiz sensörlere yönelmişlerdir. Enzimsiz glikoz tayini, yani glikozun oksidasyonunun direkt olarak elektrot yüzeyinde gerçekleşmesi ile oksidasyon akımlarının ve duyarlılıklarının ( $\text{mA mM}^{-1} \text{cm}^2$ ) oldukça yüksek olduğu, girişimleri azalttığı ve yüksek kararlılık gösterdiği bildirilmiştir (Fang ve ark., 2009; Meng ve ark., 2009; Niu ve ark., 2013). Duyarlı ve seçimli glikoz sensörleri kveaki glikoz seviyesinin tespitinin yanı sıra gıda endüstrisinde, biyoproseslerde, yenilenebilir ve sürdürülebilir yakıt hücrelerinde de kullanılmaktadır (Wang, 2008; Chen ve ark., 2013).

Glikoz sensörleri ile aynı prensipte çalışan glikoz yakıt pilleri glikozun elektrokimyasal oksitlenme tepkimesini temel almaktadır. Enzimatik çalışan glikoz biyo yakıt pilleri ile ilgili literatürde ilginç çalışmalar mevcuttur. Glikoz sensör uygulamaları konusunda yapılan çalışmalarda metal temelli çeşitli elektrotların kullanıldığı bilinmektedir. Metal nanoparçacıkların, yüzey alanını artırması ve elektron transferinde katkı sağlayarak algılama sinyalinde artış sağladığı bilinmektedir. Elektrokimyasal temelli enzimsiz glikoz sensörlerinde elektrot yüzeyinde gerçekleşen glikoz oksidasyonunun akım cevabı direkt olarak ölçüldüğünden; elektrot malzemesinin katalitik aktivitesi sensörün glikoz oksidasyonuna karşı performansını etkilemektedir (Lu ve ark., 2011). Glikozun elektrot yüzeyinde direkt elektrokatalitik oksidasyonuna izin veren enzimsiz glikoz sensör tasarımlarında platin, altın, gümüş, nikel, paladyum, vb. metal katalizörleri kullanılmaktadır. Fakat mono metalik yüzeylerde ara ürünlerin yüzeyde birikmesinden dolayı yüzey zehirlenmesi problemiyle karşılaşmakta, elektrokatalizör yüzeyi bloke olmakta ve böylelikle elektrotlar aktivitesini kaybetmektedir. Ayrıca bu elektrotlar fizyolojik şartlarda glikozun elektrokimyasal tayininde bazı elektroaktif türlerden dolayı girişim etkilerine maruz kalmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan materyallerin bir kısmında tek metal ya da metal oksitli katalizörler kullanılmasına rağmen sıklıkla alaşım, kompozit, hibrit nanomalzemelerin kullanıldığı görülmektedir.

Bu tür nanomalzemelerin, entegre özelliklerinden ve bileşenler arasındaki sinerjik katalitik etkilerden dolayı bileşenlerin özelliklerinin birleşmesi ile tek metalli katalizörlere göre daha yüksek katalitik etkiye sahip oldukları bilinmektedir. Bu malzemeler tek metal kullanımı ile hazırlanan katalizörlerin dezavantajlarını (yüzey zehirlenmesi, girişim) ortadan kaldırdığı için tercih edilmektedir. Ayrıca bu nanomalzemeler biyokütlelerin yakıt olarak kullanıldığı enzimsiz glikoz yakıt hücrelerinde de kullanılmaktadır (Miao ve ark., 2013).

Sensör geliştirilmesinde kullanılan nanomalzemeler incelendiğinde metal temelli katalizörlerin hazırlanmasında platin ve altın dışındaki metallerin nispeten daha az elektrokatalitik aktiviteye sahip olduklarından dolayı bu metallerle çok fazla araştırma yapılmadığı gözlenmektedir (Tian ve ark., 2014). Lakin paladyum ve gümüş gibi metallerin sensör uygulamalarında elektrokatalitik duyarlılık gösterdiği bilinmektedir (Tian ve ark., 2014). Yapılan son çalışmalarda farklı metallerden (paladyum, gümüş, titanyum, nikel, mangan, kobalt, çinko) oluşan katalizörlere rastlanmakta ve birçok proses de bunların kullanıldığı görülmektedir. Bu metallerden biri olan paladyum ile hazırlanan nanokatalizörler gaz sensörlerinde, formik asit ve etanol elektrokoksiasyonunda, otomobil egzoz gazlarının saflaştırılmasında, organik sentez reaksiyonları gibi birçok alvea kullanılmaktadır. Katalizör aktivitesi ve seçimliliği yüzey atomlarının dizilişlerine bağlıdır ve yapısal duyarlılık göstermektedirler. Ayrıca katalizörlerin aktiviteleri nanokristallerin büyüklüğüne ve şekline bağlıdır.

Son zamanlarda Pd ve Pd temelli nanoyapılar ve alaşımlar mükemmel katalitik performanslarından dolayı glikoz tayinini içeren sensör uygulamalarında da araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu uygulamalarda kullanılan Pd nanoparçacıkların yığın oluşumunu engellemek ve aktivitelerinin korunması için genellikle iletken bir destek ile dağıtılır. Çalışmalarda metal nanomateryallerin yüzey alanını artırması ve elektron transferini sağlayabilmesi açısından genellikle karbon destek materyalleri kullanıldığı gözlenmiştir. Bu amaçla karbon nanotüpler (Jacobs ve ark., 2010), grafen (Shao ve ark., 2010) ve gözenekli karbon (Luo ve ark., 2013) gibi çeşitli karbon malzemeler elektrik iletkenliklerinden, biyoyuymululukları ve fonksiyonel gruplar bakımından zengin olmasından dolayı Pd nanoparçacıkları için uygun destek malzemelerdir. Chen ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada karbon nanotüp üzerinde Pd parçacıklarının homojen dağılımı ile glikozun oksidasyonunda yüksek

katalitik aktiviteye, seçimliliğe ve kararlılığa sahip nanoyapılar kullanılmıştır (Chen ve ark., 2009). Bir başka çalışmada ise glikoz oksidasyonu için yüksek katalitik aktiviteye ve kararlılığa sahip nanogözenekli paladyum kaplı altın film sentezlenmiştir (Tavakkoli ve Nasrollahi, 2013). Bai ve arkadaşları ise glikoz tayininde kullanılmak üzere katalitik performansı artırmak için gözenekli tübüler Pd yapılar sentezlemiştir (Bai ve ark., 2010).

Etkili hazırlama yöntemleri nanokompozitlerin elektronik, kristal ve yüzey yapısının değiştirilmesine olanak sağlar. Bu yöntemlerden biri olan nanokompozitlerin çekirdek/kabuk yapıda sentezlenmesi ile monometalik yapılardan ve alaşımlardan farklı özellikler gösteren malzemeler üretilebilir. İki metal arasındaki sinerjik etki ve fizikokimyasal özellikleri şekil, büyüklük ve kompozisyonla koordine edilebilir, nanoparçacıkların elektronik yapıları değiştirilebilir, böylelikle kontrollü şekle, büyüklüğe ve yapıya sahip nanoparçacıklar üretilebilir. Son zamanlarda çekirdek-kabuk nanoyapılar biyomedikal, elektronik, optik ve katalizör gibi birçok alveaki uygulamalarından dolayı çok büyük ilgi çekmektedir (Chaudhuri ve Paria, 2012). Yani, Au çekirdek/Ag kabuk (Au@Ag) nanoparçacıkların biyokimyasal ölçümlerde, medikal tanıda, biyolojik görüntüleme gibi alanlardaki uygulamalarında monometalik altın nanoparçacıklarla kıyasla veğinde daha yüksek aktivite gösterdiği bildirilmiştir (Wu ve ark., 2012).

Çok fonksiyonlu özelliklere sahip olan bu tür hibrit yapıların özellikleri yapıları oluşturan malzemelerin ya da çekirdek kabuk oranlarının değiştirilmesi ile değiştirilebilir. Bu yüzden kontrollü kabuk kimyası ile çekirdek-kabuk yapısını elde etmek için birçok girişimde bulunulmuştur. Bimetalik çekirdek-kabuk nanoparçacıklar eşsiz elektrokimyasal aktivitelerinden dolayı sensör tasarımına yeni bir boyut kazandırması nedeniyle bu alveaki uygulamalar için büyük potansiyele sahip malzemelerdir. Au@Pd çekirdek/kabuk nanoparçacık temelli glikoz sensörü ile nötral ortamda yapılan bir çalışmada bu yapının yüksek aktif yüzey alanı ve elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir (Chen ve ark., 2010).

Son yüzyıl içinde karbon temelli nanomalzemeler (karbon siyahı, grafen, karbon nanotüpler, fulerenler, iki boyutlu grafen nanoplakalar) mükemmel katalitik aktiviteleri, üstün iletkenlikleri, geniş yüzey alanları ve biyouyumluluklarından dolayı birçok proste yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafen, karbon atomunun bal peteği örgülü

yapısında tek katmanlı haline verilen isimdir. Çok ince ve hafif  $sp^2$ -karbon nanomalzemesi olan grafen; hızlı elektron hareketi, yüksek akım yoğunluğu, yüksek mekanik dayanım, mükemmel termal iletkenlik ve ultra geniş yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı grafen ilgi çekici malzemeler arasındadır. Bu özelliklere sahip olan grafen nanoelektronikler, nanoaygıtlar ve nanokompozitler için ideal bir nanomalzemedir. Grafen bazlı biyosensörlerde böylelikle yeni sensör platformları sağladığından hedef biyomoleküllerin analizinde yüksek duyarlılık ve seçicilik göstermektedir. Grafenin bu eşsiz elektrokimyasal özelliklerinden dolayı grafen modifiye elektrotlar kullanılarak enzim, DNA biyosensörleri, immünosensörler ve kimyasal sensörler geliştirilmiş ve elektroanaliz alanında kullanılmaktadır (Chen ve ark., 2010; Pumera, 2010; Pumera ve ark., 2010)

Grafen tabakaları üzerinde metal atomlarının biriktirilmesi grafenin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Metal veya metal oksit parçacıkları ile modifiye edilen grafen/grafen oksit temelli nanokompozitlerin üstün özelliklerinden dolayı ilaç, katalizör, sensör gibi araştırma alanlarında dikkat çektikleri bilinmektedir (Chen ve ark., 2013). Özellikle grafen oksit yüzeylerde bulunan bol miktardaki fonksiyonel gruplar metal nanoparçacıkları için ideal tutunma bölgeleri olarak kullanılabilir ve böylece grafen elektrokatalitik nanoparçacıkların biriktirilmesi için iletken destek olarak kullanılabilir (Kamat, 2010). Elektrokimyasal tayin için kullanılan grafen temelli nanoparçacık katalizörler ile ilgili birçok uygulama bulunmaktadır. Mesela grafen destekli Pt-Ru nanoparçacık katalizörler metanol elektro oksidasyonunda kullanılmıştır (Bong ve ark., 2010). Diğer iki çalışmada ise nikel ve altın metal nanoparçacıkları grafen nanoplakalarla birlikte kullanılarak enzimsiz glikoz sensörleri geliştirilmiş ve glikozun elektro oksidasyonu incelenmiştir. Grafen nanoplakalar sensörler için fonksiyonel nanomateryaller hazırlamada ideal platformlardır. Metal nanopartiküller ve grafen nanoplakalar sadece yığın oluşumunu ve metallerin oksidasyonunu engellemekle kalmaz aynı zamanda elektrotların performanslarını da artırır (Chang ve ark., 2014; Wang ve ark., 2014). Ürik asit (UA) ve askorbik asit (AA) gibi muhtemel girişim yapan türlerin girişim etkisi sensör çalışmalarında incelenmektedir. Sensör hazırlanmasında destek maddesi olarak grafen kullanıldığında bu girişim etkilerinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu bulunmuştur. Bu sonuç grafen kullanımı ile çalışma potansiyelindeki düşüşe bağlanmaktadır. Böylelikle düşük potansiyelde UA ve AA yükseltgenememiş

olduğu düşünülmektedir. Bu etki mediatör etkisi gibi görülmektedir. Ferrosen ya da ferrisiyanür gibi mediatörler elektron transferini kolaylaştırır ve böylece çalışma potansiyelini düşürür. Bu çalışmalarda grafen mediatör olarak önemli bir görev üstlendiğinden düşük potansiyelerde çalışma imkanı vermektedir. Şüphesiz ki, grafenin bu etkisi yüksek iletkenlik özelliği ile alakalıdır. Yapılan çalışmalarda sensörlerin tayin limitinin de oldukça düşük (ppm ya da ppb) seviyelerde olduğu gözlenmiştir (Robinson ve ark., 2008; Robinson ve ark., 2008; Dan ve ark., 2009; Luo ve ark., 2010). Bu sonuçlar malzemenin iki boyutlu yapısından da kaynaklıdır düşünülmektedir. Ayrıca sensörlerin duyarlılıklarının da yüksek olduğu gözlenmiş ve bu yüksek algılama sinyalinin malzeme ile tayin edilecek madde arasındaki yük transferine bağlı olduğu düşünülmektedir.

Grafen  $sp^2$  hibridize karbon atomlarını valans ve iletkenlik bantlarının Brillouin bölgesinde çakışması saf grafeni sıfır bant boşluğuna sahip yarı iletken yapmakta, kimyasal olarak inert hale getirmekte ve farklı proseslere uygulama potansiyelini sınırlamaktadır (Usachov ve ark., 2011; Lv ve Terrones, 2012). Bor, azot ya da kükürt gibi heteroatomlarla katkılama bant boşluğunu açma ve verimli elektron transfer prosesi için yollar sağlaması bakımından mükemmel bir metottür. Böylelikle grafen  $-p$  ve  $-n$  çeşit yarıiletken haline dönüşürken aynı zamanda elektrokimyasal biyoalgılamada, süperkapasitörlerde ve yakıt hücrelerinde kullanımı açısından gelecek için umut veren malzemelerdir (Liu ve ark., 2011; Usachov ve ark., 2011; Lv ve Terrones, 2012; Xin ve ark., 2012). Karbon nanotüplerde bu gibi heteroatomları katkılama bugüne kadar başarılı bir şekilde yapılmaktaydı (Deng ve ark., 2008; Yang ve ark., 2012). Bant boşluğunun oluşturulması ile grafenin karbonnanotüplere benzer şekilde dikkat çekici özellikleri oluşmaktadır. Fakat karbon nanotüplerin tek boyutlu yapısı kontrollü oluşuma imkan vermezken grafen ise iki boyutlu yapısı ile mikrofabrikasyon için daha uygundur.

Eşsiz özelliklere sahip olan ve günümüz teknolojilerinde büyük bir öneme sahip olan grafenin farklı sentez yöntemleri vardır. Grafen üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemler şöyle sıralanabilir:

(i) Katman ayırma yöntemi: Grafit tabakası bir yüzey üzerinde kaydırılarak grafen katmanlarının ayrışması sağlanır. 100 mikro büyüklükte grafen parçacıkları bu metot ile

sentezlenmektedir; Bu yöntemde grafen yapısı yapıştırıcı içeriği ile kısmen kirlenebilmektedir.

(ii) Epitaksiyel Büyütme: Epitaksiyel büyütme yöntemi ise, grafenin bir alttaş üzerinde büyütülmesidir. Grafenin büyütüldüğü alttaş grafen ile etkileşebilmektedir;

(iii) Silisyum-Karbon yöntemi: Silisyum-Karbon yönteminde silisyum-karbonun yaklaşık 1100 dereceye kadar ısıtılması ve silisyum atomlarının buharlaşması sonucu kalan karbon atomlarının kendi aralarında grafen oluşturması metodudur. Oluşan grafen parçacıkları diğer metodlar ile karşılaştırıldığında küçük kalmaktadır;

(iv) Kimyasal ayrıştırma yöntemi: Kimyasal ayrıştırma yönteminde ise; grafit tabakalarının arasına sitrik asit gibi kimyasalların katılması ile grafen tabakalarının ayrıştırılması sağlanabilmektedir. Grafit oksit elde ederken mikrokristal yapıdaki grafitte kükürtük asit ve nitrik asit karışımı uygulanmaktadır. Bu işlem üç yöntem ile elde edilir:

(a) Hummer ve offemann: Saf grafit ve sodyum nitrat hazırlanır. Materyaller karıştırılmalı olarak sülfirik asit ile karıştırılır ve 0 °C'de kuvvetli bir çalkalama gerçekleştirilirken soğutma yapılır daha sonra potasyum permanganat eklenir. Reaksiyon gerçekleşirken karışım yoğunlaşır ve kahverengimsi gri bir jel elde edilir. Yavaş yavaş saf su dökülür ve jel kahverengi bir süspansiyona seyrelir. Bu süspansiyon da su ile seyreltilir ve hidrojen peroksit, kalan permanganatı ve manganaz dioksiti renksiz çözünebilir manganaz sülfata indirgemek için eklenir. Peroksit ile muamale boyunca süspansiyon sarıya döner. Daha sonra manganaz sülfat ve diğer artıklar için süspansiyon filtrelenir ve sarı-kahverengi grafit oksit elde edene kadar birkaç defa yıkanır. Filtrasyondan sonra kurutma gerçekleştirilir; (b) Staudenmaier: Grafit, sülfirik asit, nitrik asit ve potasyum klorat ile karıştırılır; (c) Brodie: Grafit, nitrik asit ve sodyum klorit oksit ile karıştırılır. Kimyasal ayrıştırma yöntemi ile sonuç olarak tekli ve çoklu grafen tabakaları elde edilmektedir. Ancak elde edilen grafenlerin boyutları diğer metodlarla karşılaştırıldığında küçük kalmaktadır;

(v) Kimyasal Buhar biriktirme (CVD) yöntemi: Kimyasal buhar biriktirme (CVD), sıklıkla kullanılan bir malzeme üretim teknolojisidir. Uygulamaları arasında en çok yüzeye ince film kaplama işlemi için kullanılır ama yüksek saflıkta kütleli malzeme ve toz üretiminde de kullanılmaktadır. CVD tekniği ile grafen üretim oldukça yoğun kullanılan bir tekniktir. Grafen çoğunlukla Cu, Ru, Ir ve Ni aralarında bulunduğu metaller üzerinde CVD yöntemi ile büyütülmektedir. En önemli avantajlarından birisi



genellikle karmaşık şekilli parçalar üzerinde homojen kalınlıkta film veya kaplama tabakası oluşturmaktadır. CVD prosesinin bir diğer avantajı da çok yüksek saflıkta malzeme sentezine olanak sağlamasıdır. Ayrıca bu yöntem eş zamanlı katkılamaya (in situ doping) olanak vermektedir.

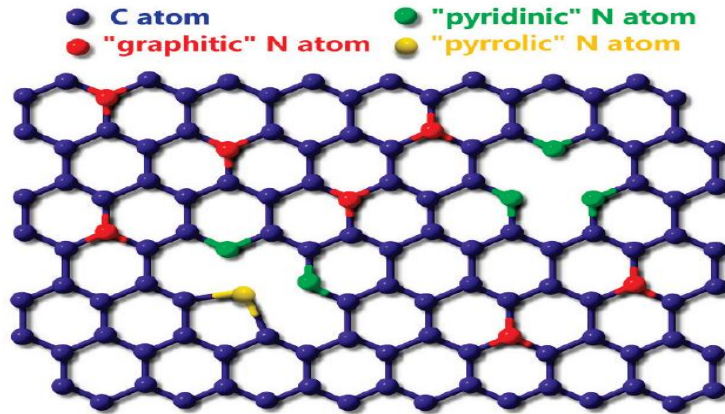
Grafenin katkılanması sentez esnasında katkılama ve sonradan katkılama olarak iki şekilde yapılabilir. Azot, bor ve kükürt gibi katkılayıcıların grafen üretildikten sonra grafen üzerine sonradan katkılanması ve bu katkılanmış grafen temelli malzemelerin farklı alanlarda kullanımına yönelik literatür çalışmaları mevcuttur. Örneğin, Panchakarla ve çalışma arkadaşları karbon nanotüp ve grafen malzemelerini bor ve azot ile katkılayarak grafenin elektronik özelliklerindeki değişiklikleri ileri analitiksel yöntemlerle incelemişlerdir.  $B_2H_6$  bor kaynağı olarak, amonyak ve piridin ise azot kaynağı olarak kullanılmışlardır. Bu çalışmada karbon nanotüp ve grafenin bor ve azot ile katkılanması sonucunda grafen ve karbon nanotüpün elektronik yapısında ciddi değişiklikler gözlemlendiği rapor edilmiştir (Panchakarla ve ark., 2010). Higgings ve arkadaşları ACS Catalysis dergisinde 2014 yılında yaptıkları yayında azot ve kükürt ile katkılanmış Grafen-Karbon nanotüp kompozitlerinin oksijen indirgeme özelliklerini incelemişlerdir ve üretilen nanomalzemelerin üstün elektrokimyasal aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Yapılan bu çalışmanın odak noktası katkılama şeklidir. Katkılama kademeli (sequential) olarak yapılmıştır (Higgins ve ark., 2014). Bir diğer çalışmada ise katkılanmış grafenin yine oksijen indirgeme özellikleri Yang ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve 2012 yılında ACS Nano dergisinde yayınlanmıştır. Daha sonra ise bu malzemeler kükürt kaynağı ile muamele edilerek kükürt ile katkılanmışlardır. Bu çalışma katkılamanın elektrokimyasal aktiviteyi artırdığını gösteren yegane örneklerden biridir.

Azot, bor ya da kükürtle katkılanan grafen; düşük üretim maliyeti, yüksek elektriksel iletkenlik, biyouyumlu olması, elektriksel iletkenlik gibi üstün özelliklerinden ötürü glikoz sensör çalışmalarında da tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki grafene azot atomlarının eklenmesi ile metal nanomalzemelerin grafene adsorpsiyonu için aktif bölgelerin sayısını artırmakla kalmıyor ayrıca grafen ve nanomalzemeler arasındaki etkileşimin artması ile katalitik aktivite artıyor. Jiang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada azot katkılı grafen-bakır malzemenin saf bakıra göre glikoz elektrooksidasyon reaksiyonu için

katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğunu bildirilmiştir (Jiang ve ark., 2014; Luo ve ark., 2014). Luo ve grubu ise glikoz tayini için azot katkılı grafen-gümüş ve sadece grafen-gümüş malzemenin glikoz tayini için daha yüksek elektrokatalitik performans gösterdiğini bulmuşlardır (Luo ve ark., 2014).

Yapılan bir diğer çalışmada ise hidrotermal yöntem kullanılarak bor katkılı kuantum noktalı grafen elde edilmiş ve bu malzeme ile yeni bir fotoluminesans prob olarak glikoz tayininde kullanılmıştır (Zhang ve ark., 2014). Bir başka çalışma da ise mikrodalga yöntemi kullanılarak bakıroksit nanoparçacıkları kükürt katkılı grafenle desteklenerek enzimsiz glikoz sensöründe kullanılmak üzere elektrot malzemesi olarak üretilmiştir (Tian ve ark., 2015)

Grafenin eş zamanlı katkılanması katkının grafen yüzeyine homojen dağılması ve katkılayıcı atomlarının grafen kafesi içerisine girerek ve C atomları ile yer değiştirerek katkılanması açısından önemlidir. Grafen kafesi içerisine katkılayıcının C atomu ile yer değiştirerek katkılanması ancak eş zamanlı katkılama ile CVD metodu ile gerçekleştirilebilir. Diğer yöntemler ile bu sentezi gerçekleştirmek güçtür. Wei ve arkadaşları (Wei ve ark., 2009) azot katkılanmış grafeni CVD yöntemi ile üreterek bu grafenin elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonuçlarını 2009 yılında Nanoletters dergisinde yayınladılar. Bu çalışma eş zamanlı katkılama yaparak grafen kafesi içerisinde azotun C atomu ile yer değiştirerek katkılanması ilk çalışmadır. Sonuçlar sonradan katkılanmaya göre üstün özellikler göstermektedir (Wei ve ark., 2009).



Şekil 2.1. Grafen kafesi içinde eş zamanlı katkılama ile azot atomlarının katkılanması (Wei ve ark., 2009).

Eş zamanlı katkılanmanın önemi bilim çevrelerince anlaşıldığından 2009 yılında bu yana azot, bor ve kükürdün CVD yöntemiyle grafen üzerine eş zamanlı katkılanması ile ilgili çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalar yüksek etki faktörüne sahip dergilerde yayınlanmışlardır (Wei ve ark., 2009; Imamura ve Saiki, 2011; Zhao ve ark., 2012; Li ve ark., 2013; Lu ve ark., 2013; Wang ve ark., 2013; Bao ve ark., 2014; Wang ve ark., 2014).

Bu tez kapsamında ilk olarak grafen, CVD yöntemi ile üretilecektir. Grafenin, metan akış hızı, hidrojen akış hızı ve süre parametreleri altında sentezlenecektir. Bu yöntem ile hazırlanan grafenin fiziksel karakterizasyonu ve glikoz elektrooksitleme ölçümleri yapılacaktır.





### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. CVD ile Grafen Sentezi

Grafen sentezi CVD reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Grafen sentezinde ilk olarak, nikel folyo üzerinde bulunan polimer koruyucu tabakayı gidermek için, 5 dakika boyunca asetona, maruz bırakılmıştır. Bu işlem esnasında folyo 5 saniye ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir. Ultrasonik banyonun kullanılmasının amacı polimer tabakalarının nikel yüzeyinden daha kolay bir şekilde kopmasını sağlamaktır. Bu işlemden sonra ise folyo yüzeyi 2-propanol çözeltisi ile yıkanmıştır. Bu işlemin amacı ise yüzey üzerinde kalan aseton ve diğer safsızlıkları gidermektir. 2-propanol'ün buharlaşma hızı, asetondan daha yavaştır. Bu sebeple azot gazı ile kurutma esnasında yüzey üzerindeki safsızlıkları kolaylıkla gidermek için 2-propanol kullanılmıştır. Daha sonra yüzey azot gazı ile kurutulmuştur. Yüzey üzerindeki nikel oksit gruplarını gidermek için %5.4 (v/v) Nitrik asit çözeltisi kullanılmıştır. 15 saniye maruz bırakıldıktan sonra, nikel folyo 5 dakika 2-propanol'e maruz bırakılarak azot gazı ile kurutulmuştur. Bu ön temizleme işlemlerinin ardından nikel folyo CVD reaktörüne yerleştirildikten sonra vakum pompası yardımı ile reaktör vakum altına alınmıştır.

Ni filmleri tane büyüklüğünü arttırmak için 900-1000°C sıcaklıklarda Ar/H<sub>2</sub> atmosferi altında tavlansmıştır. Reaktör ortamı vakuma alındığında basınç 1-3 mtorr arasına düşmektedir. Daha sonrasında reaktör içerisine hidrojen beslenmiştir. Hidrojen gazının (10 sccm) 10 dakika reaktör ortamını temizlemesinden sonra, akış kesilmeden reaktör istenilen sıcaklığa ayarlanır. Sıcaklık istenilen dereceye ulaştığında nikel folyo hidrojen gazına (10 sccm) 30 dakika daha maruz bırakılır. Hidrojen gazı ile birlikte nikel yüzeyi oksit tabakalarından ayrılır ve atomik derecede düz hale gelir. Sonrasında reaktör ortamına grafen sentezi için kullanılacak metan buhar fazında akış hızı 0.5-7.5 sccm olacak şekilde beslenir. Grafen sentezi için arzu edilen süre beklendikten sonra gaz akışları kesilir ve reaktör oda sıcaklığına getirilir.

### 3.2. Grafen Transferi

Kimyasal buhar biriktirme işlemi ile grafen üretim işlemi sonlandırıldığında, öncelikle grafen yüzeyi üzerine koruyucu polimer tabakası (polimetilmetakrilat) kaplanır. Bu tabakanın amacı grafen yüzeyini transfer sırasında korumak ve destek olmaktır. Polimetilmetakrilat polimerinin kaplanması için dönel kaplama cihazı (Laurell WS-650-8NPP) (Spin coater) kullanılmıştır. Dönel kaplama cihazında döner bir tablanın üzerine numune konulur. Farklı dönme hızları ve sürelerde kaplama yapılabilmektedir. Bu işlemler için öncelikle toz formda olan PMMA 120 mg tartılır ve 10 ml kloroform içeren cam şişe içerisine eklenir. Kloroform içerisinde çözünme işleminden sonra bir şırınga ile içerisindeki çözelti alınarak başka bir kap içerisine teflon filtre yardımı ile aktarılır. Teflon ile aktarma işleminin amacı çözelti içerisindeki çözünmemiş PMMA ve safsızlıkları gidermektir. Öncelikle grafen kaplı nikel folyo dönel tablanın üzerine konulur. Sonrasında 0.3 ml civarında PMMA çözeltisi grafen üzerine eklenir ve kaplama başlatılır. Kaplama koşulu 500 rpm 5 sn ve 3000 rpm 30 sn olarak belirlenmiştir. İlk aşamada düşük hızda 5 sn bekletilmesinin sebebi, sıvının grafen üzerine tam olarak yayılmasının sağlanmasıdır. Bu işlemden sonra numune ısıtıcı plaka üzerine alınır, kuruması ve tamamen grafen yüzeyine yerleşmesi için 90°C'de 2 dakika ısıtılır.

0.75 M demir(III) klorür çözeltisi bir erlen içerisinde hazırlanır. Demir(III) klorür çözeltisi bir petri kabına konulur. Üzerine grafen kaplı nikel folyo grafen kısmı üste gelecek şekilde yüzey üzerine yavaşça konularak yüzmesi sağlanır. Belli süre sonra nikel tabakasının şekil 3.1'deki gibi çözünmeye başladığı görülür. Nikel tabakası tamamen giderilene kadar beklenir.



Şekil 3.1. Üzerine grafen kaplı nikel folyo.

Nikel tabakasının giderilmesinden sonra PMMA kaplı grafeni yüzey üzerinden başka kaba aktarmak için cam lamel kullanılır. Cam lamel bir pens yardımı ile tutularak PMMA kaplı grafenin cam lamel yüzey üzerine yapışması sağlanır. Cam lamel üzerine yapıştığı anda, içerisinde saf su bulunan bir petri kabına aktarılır. PMMA kaplı grafenin alt kısmından demir (III) klorürden kaynaklanan safsızlıkları gidermek için saf su tekrar tekrar değiştirilir. Saf sudaki demir safsızlıklarının giderildiğinden emin olduğunda grafen tabakası başka bir saf su bulunan petri kabına alınır. Bu aktarma işleminde ise yine aynı cam lamel yöntemi kullanılır.

Aktarılan PMMA kaplı grafen, istenilen substrat üzerine taşınır. Yapılan çalışmada ITO (Indium tin oxide) kaplı cam substrat kullanılmıştır. ITO kaplı cam substrat üzerine pens yardımı ile saf su üzerinden transfer edilen PMMA kaplı grafen sonrasında etüv içerisinde 60°C’de 15 dakika kurutulur. Bu işlemten sonra yüzeydeki PMMA tabakasını aseton ile çözündürülerek grafen transfer işlemi sonlandırılmış olur.

### 3.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümlerde CHI 660 E cihazı kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam substrat, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği bulunmaktadır.

Dönüşümlü voltametri tekniği referans elektroduna göre çalışma elektrodunun geriliminin belirli bir gerilim programına uyacak şekilde değiştirilmesiyle uygulanır.

Gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir.





## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

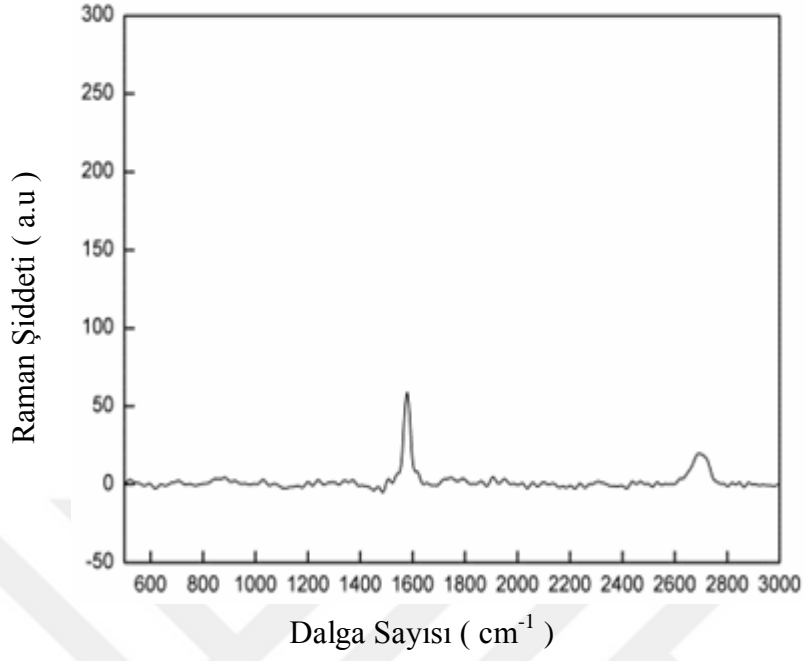
### 4.1. Raman Sonuçları

Yapılan çalışmalarda metan akış hızı, hidrojen akış hızı ve süre parametreleri incelenmiştir. CVD grafen sentez koşulları çizelge 4.1’de verilmiştir.

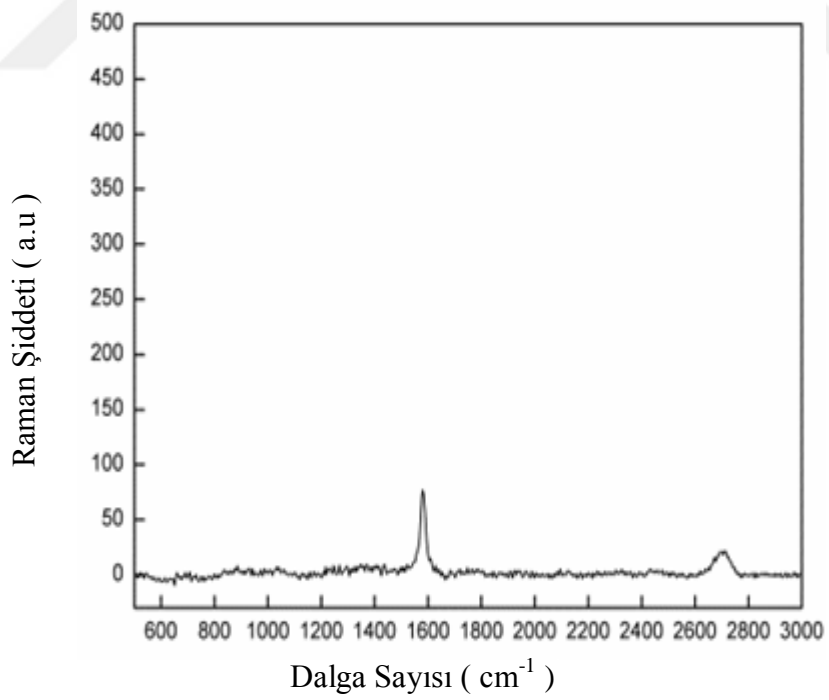
Çizelge 4.1. CVD yöntemi ile grafen sentez koşulları

Run No	Metan akış hızı	Hidrojen Akış hızı	Süre	Sıcaklık
1	0.5 sccm	5 sccm	40 dk	950 °C
2	0.5 sccm	5 sccm	20 dk	950 °C
3	0.5 sccm	0 sccm	40 dk	950 °C
4	2.5 sccm	25 sccm	40 dk	950 °C
5	2.5 sccm	25 sccm	20 dk	950 °C
6	2.5 sccm	0 sccm	40 dk	950 °C
7	5 sccm	50 sccm	40 dk	950 °C
8	5 sccm	50 sccm	20 dk	950 °C
9	5 sccm	0 sccm	40 dk	950 °C
10	7.5 sccm	0 sccm	40 dk	950 °C

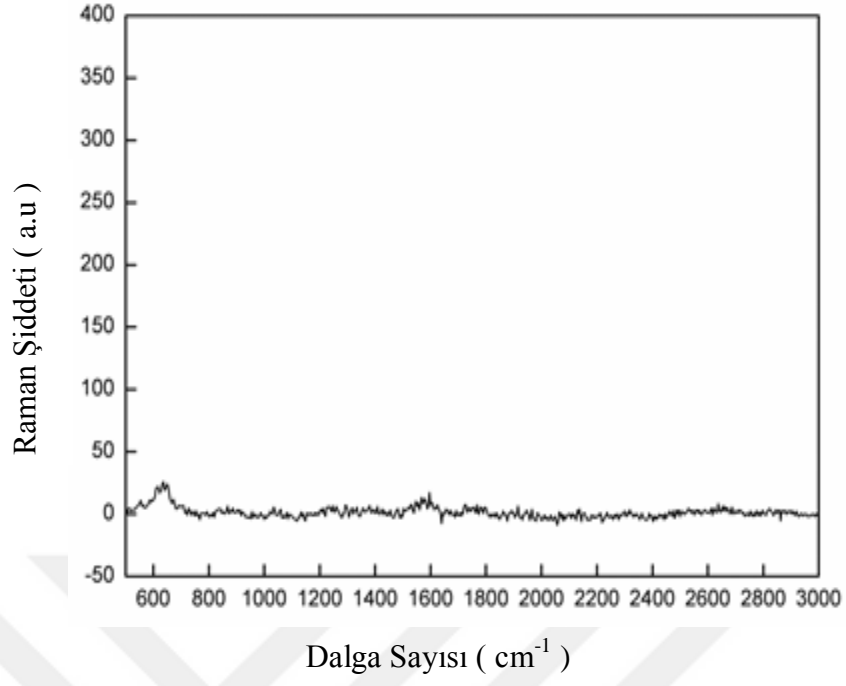
Elde edilen grafenin kimyasal yapısı Raman analiz tekniği ile açığa çıkarılmıştır. Elde edilen raman grafikleri Şekil 4.1-4.10 arasında verilmiştir.



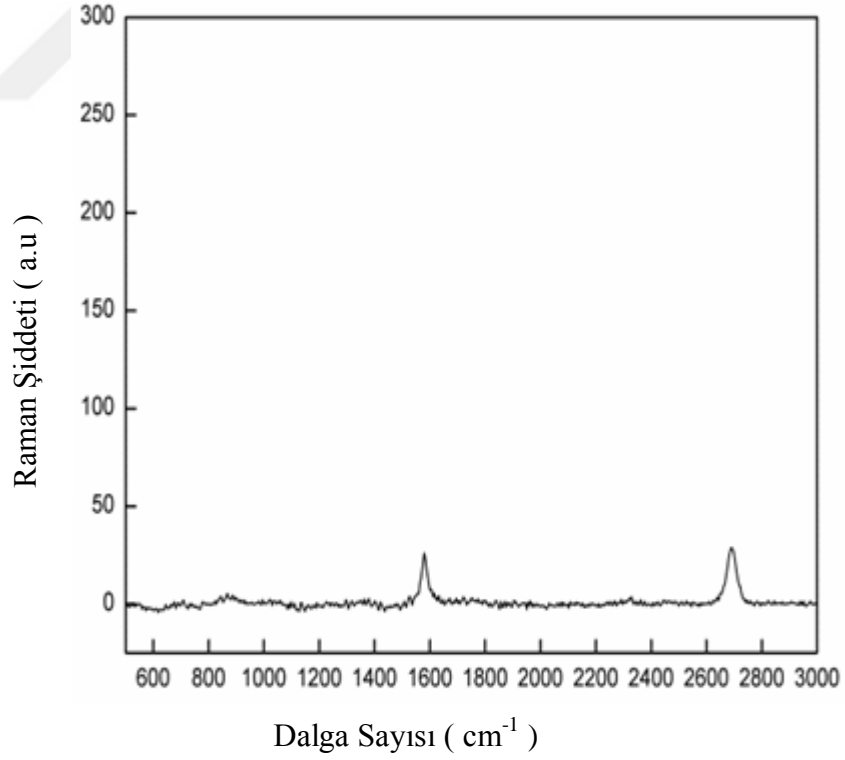
Şekil 4.1. 1 numunesini Raman Spektroskopisi Sonuçları.



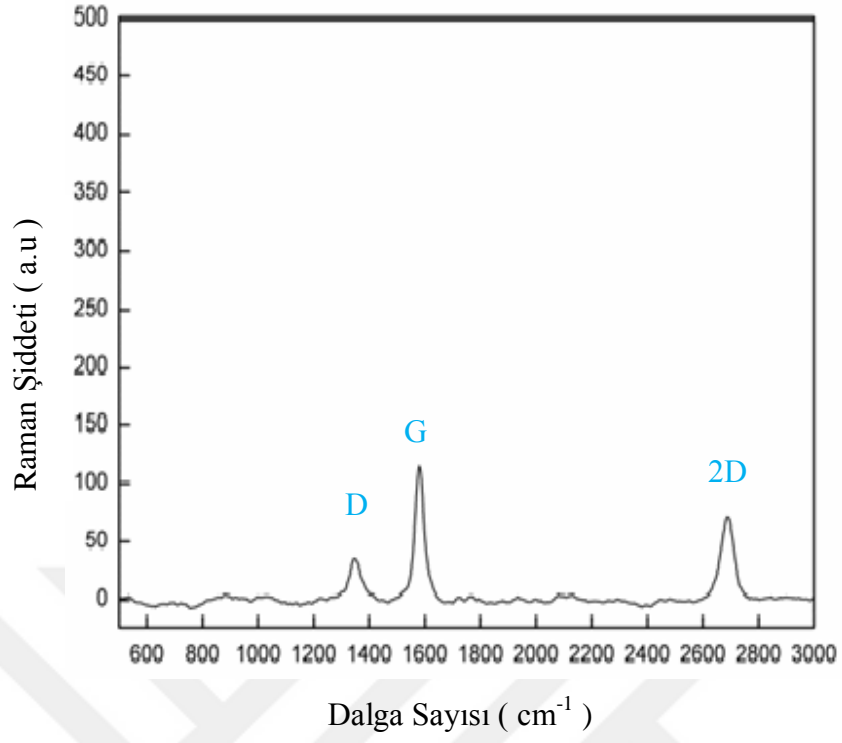
Şekil 2.2. 2 numunesini Raman Spektroskopisi Sonuçları.



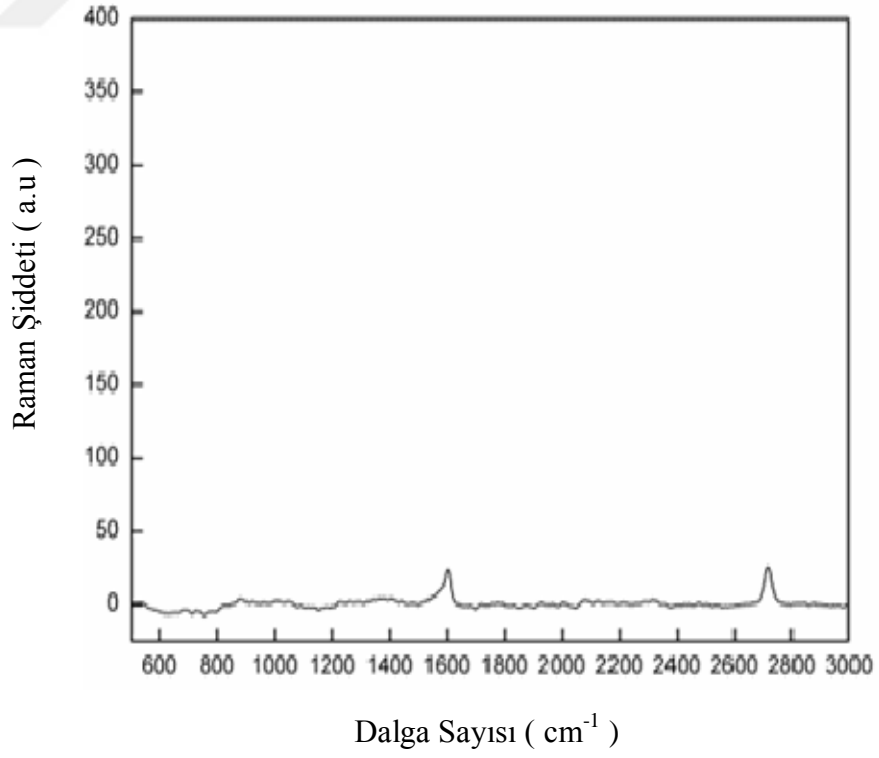
Şekil 4.3. 3 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.



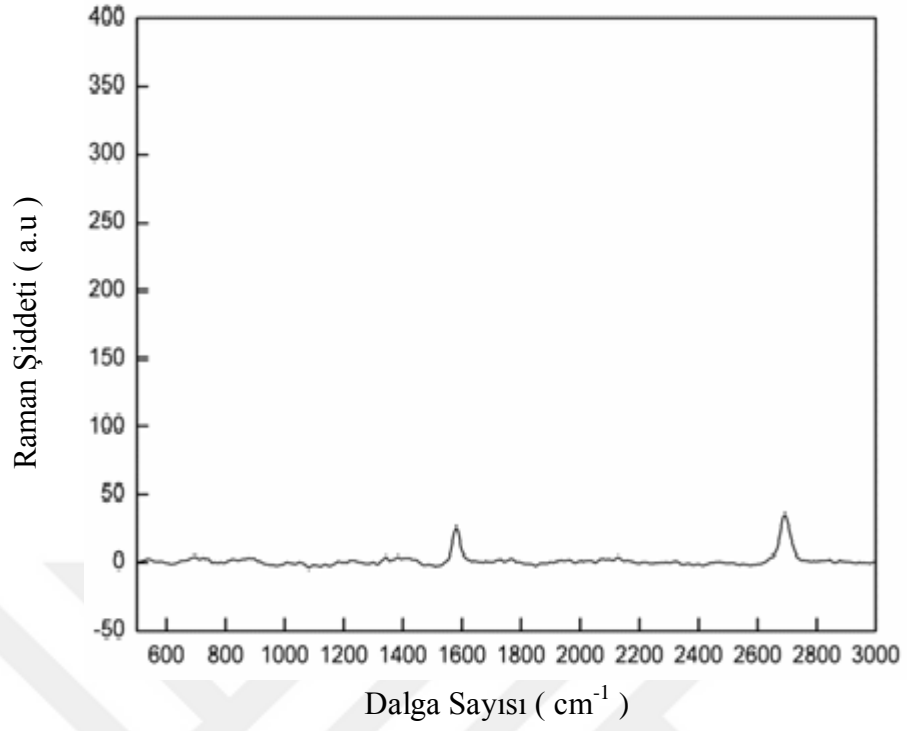
Şekil 4.4. 4 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.



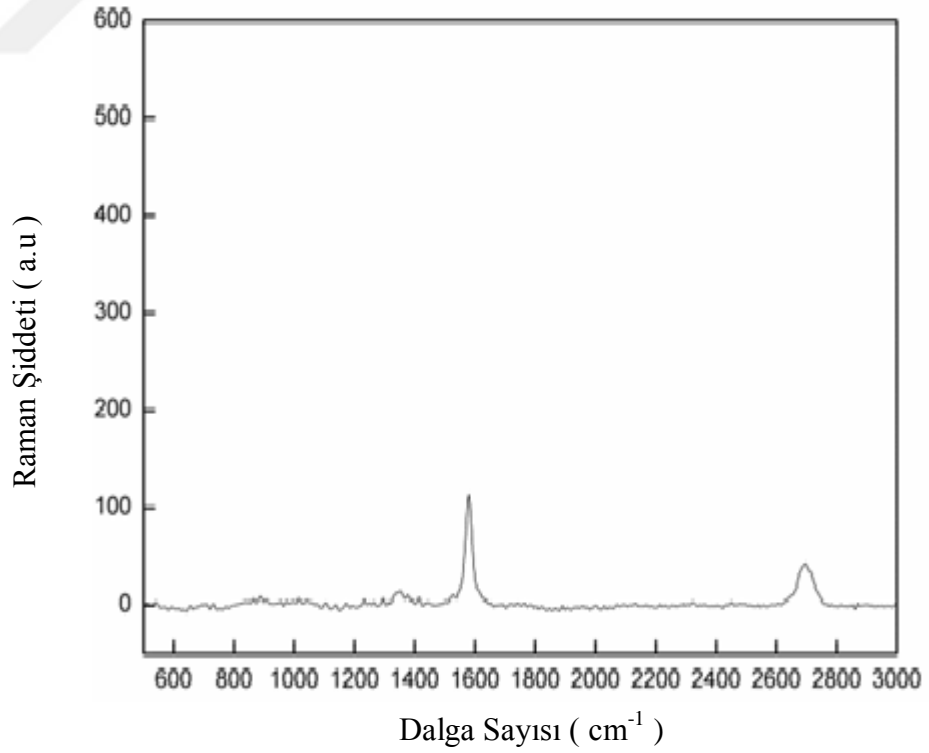
Şekil 4.5. 5 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.



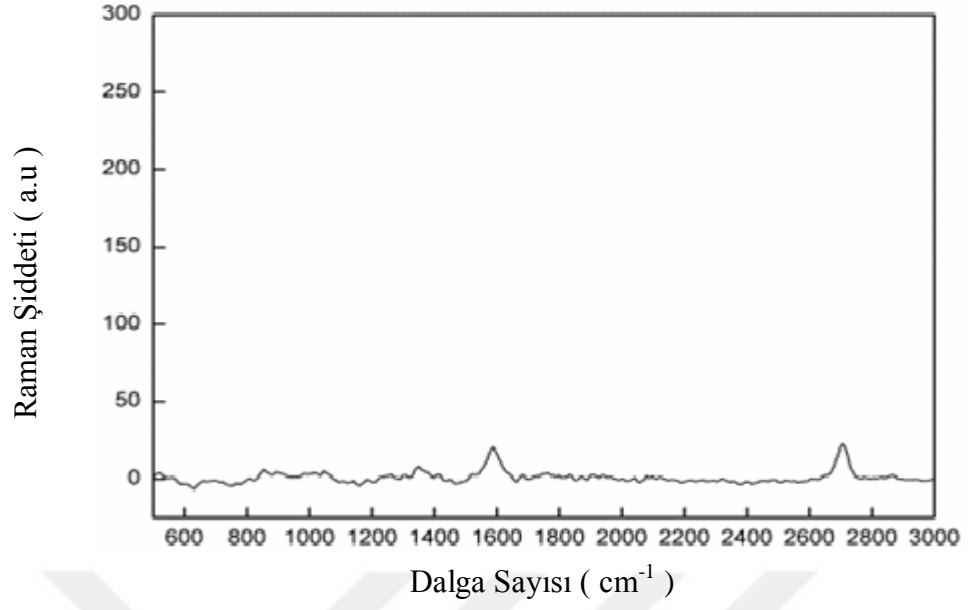
Şekil 4.6. 6 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.



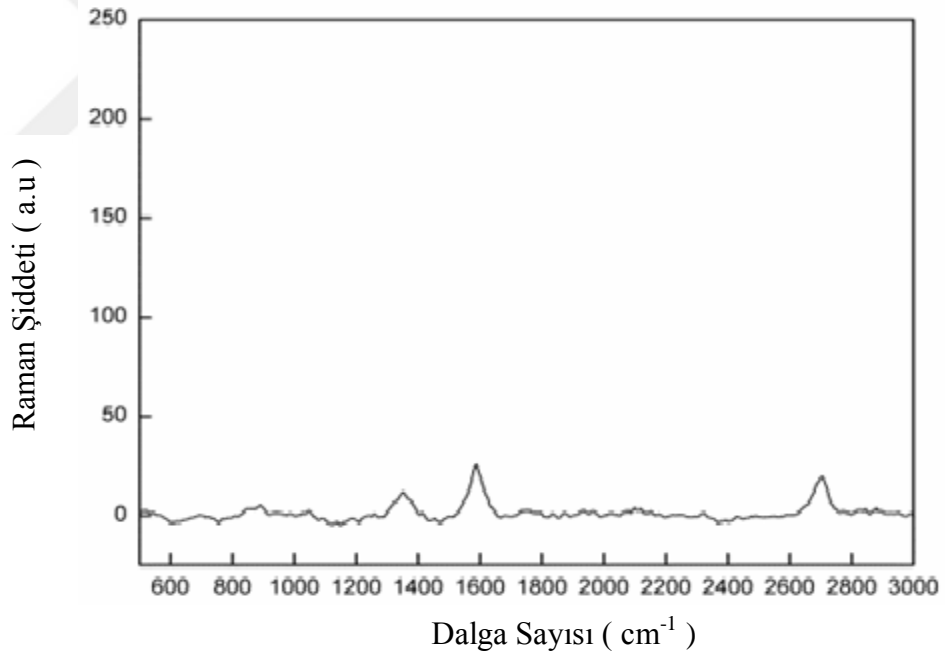
Şekil 4.7. 7 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.



Şekil 4.8. 8 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.



Şekil 4.9. 9 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.



Şekil 4.10. 10 numunesinin Raman Spektroskopisi sonuçları.

Çizelge 4.2’de raman spektrumlarından elde edilen D, G ve 2D piklerinin şiddetlerini ile D/G ve 2D/G pik oranlarını vermektedir. Grafenin Raman

Spektroskopisi karakterizasyonunda, 2D/G oranının artması tabaka sayısının azaldığını, D/G oranının artması yüzey üzerinde yapısal kusurların arttığını göstermektedir.

Çizelge 4.2. Raman spektrumlarından elde edilen pik şiddetleri ve oranları

Run No	D	G	2D	D/G	2D/G
1	2.786	58.796	19.821	0.047385	0.33712
2	9.322	76.933	20.500	0.121165	0.26646
3	4.59367	13.364	3.516	0.343748	0.263084
4	1.700	26.040	27.497	0.065266	1.055954
5	35.004	121.250	72.704	0.288693	0.599621
6	4.659	24.066	26.058	0.193583	1.082776
7	3.567	26.312	35.617	0.135566	1.353641
8	15.310	110.550	42.788	0.138489	0.387047
9	8.241	20.545	22.588	0.40111	1.09944
10	11.890	25.721	19.657	0.462268	0.764239

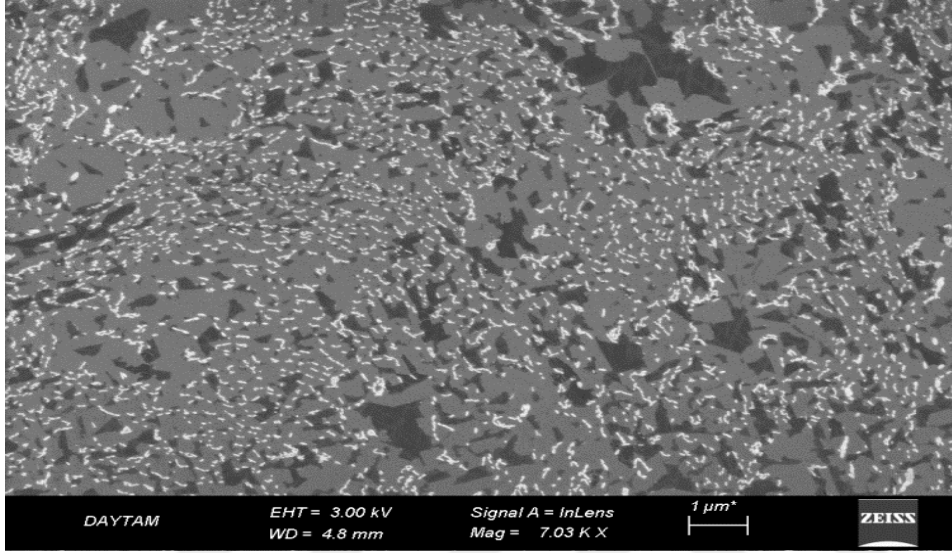
4 ve 5 nolu numunelerde 2.5 sccm metan, 25 sccm hidrojen akış hızı verilmiştir. 40 dakikada yapılan 4 nolu deneyde, 2D/G oranı (1.056), 5 nolu deneyde yapılan çalışmaya göre (0.5996) daha yüksek bulunmuştur. Buna göre süre arttığında tabaka sayısının azaldığı tespit edilmiştir. 4 nolu deneyde, D/G oranı 0.065, 5 nolu deneyde ise 0.289 olarak bulunmuştur. Süre arttıkça kusur oranı da azalmıştır.

7 ve 8 nolu numunelerde 5 sccm metan, 50 sccm hidrojen akış hızı çalışılmıştır. 40 dakikada yapılan 7 nolu deneyde, 2D/G oranı (1.354), 5 nolu deneyde yapılan çalışmaya göre (0.387) daha yüksek bulunmuştur. 7 nolu deneyde, D/G oranı 0.1356, 8 nolu deneyde ise 0.138 olarak bulunmuştur. Süre arttıkça kusur oranının yine azaldığı gözlemlenmiştir.

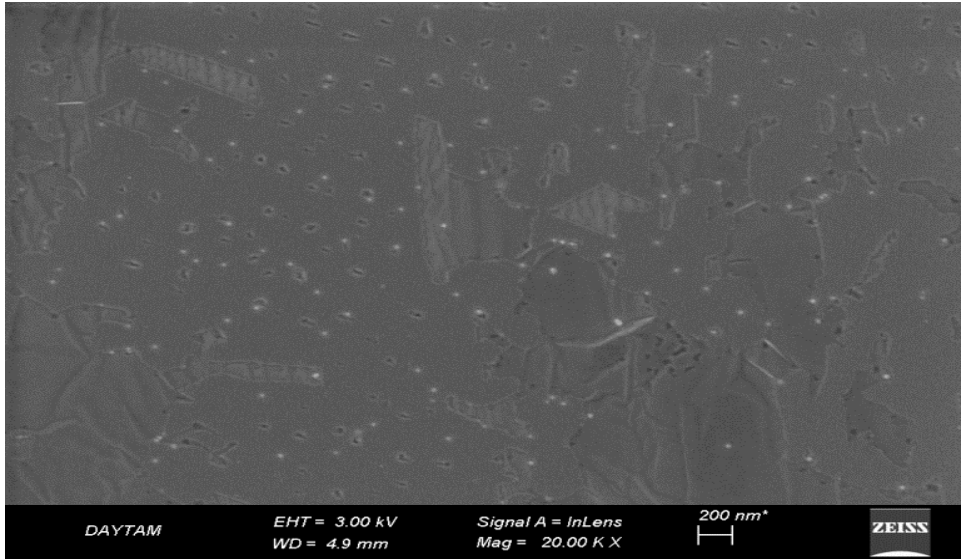
Farklı metan akış hızlarında sentezlenen 3 (0.5 sccm), 6 (2.5 sccm), 9 (5 sccm), 10 (7.5 sccm) numaralı numuneler incelendiğinde, akış hızının artması ile tabaka sayısının azaldığı gözlemlenmiştir.

## 4.2. SEM Sonuçları

Farklı büyütme zamanları ve farklı akış hızlarında hazırlanan elektrotlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.11-4.20 arasında verilmiştir.

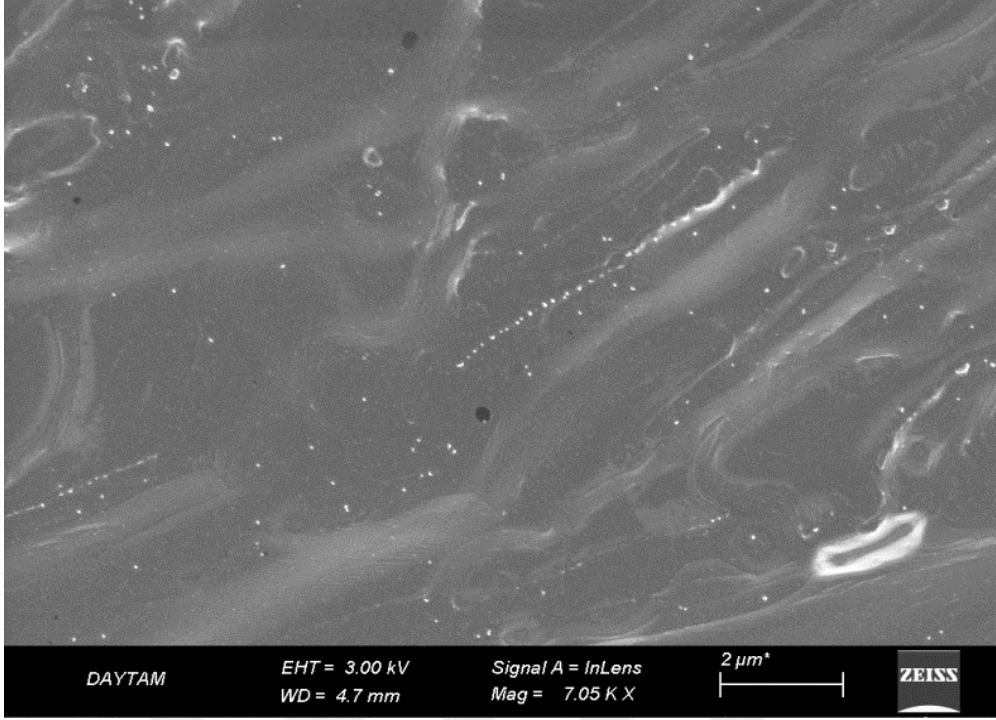


Şekil 4.11. 1 numunesinin SEM görüntüsü.

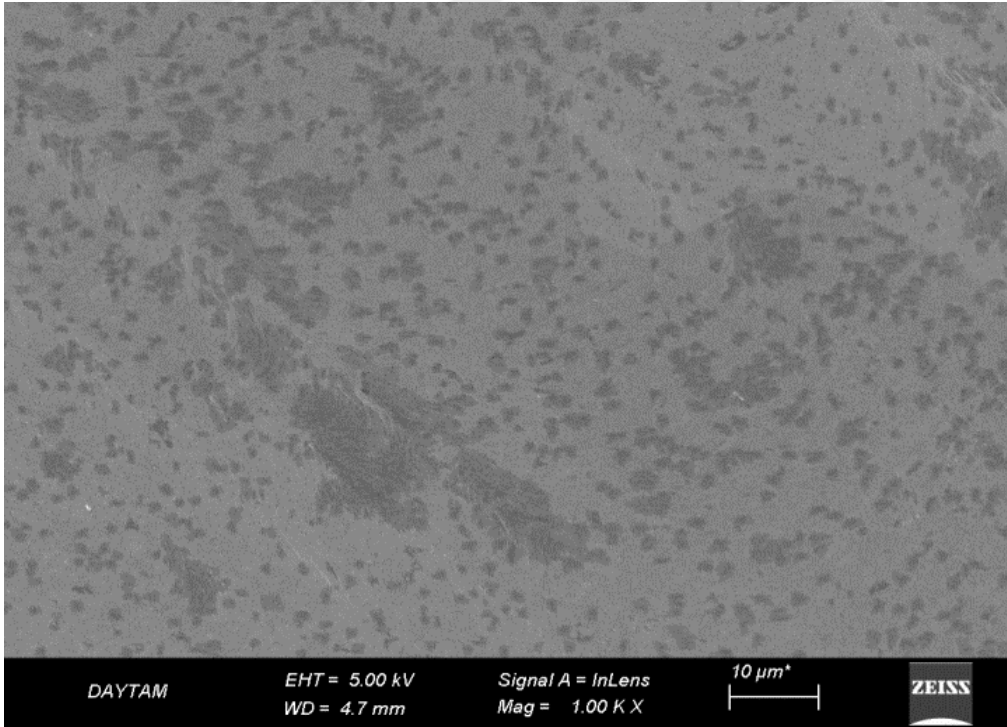


Şekil 4.12. 2 numunesinin SEM görüntüsü.

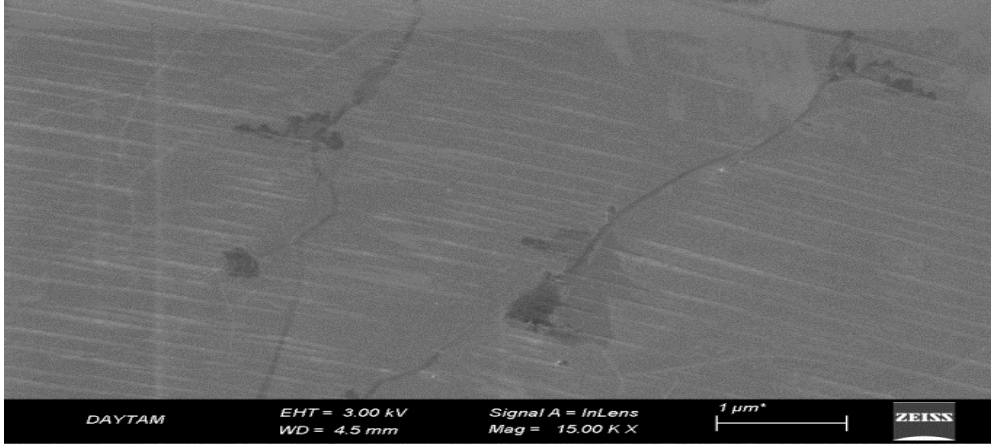




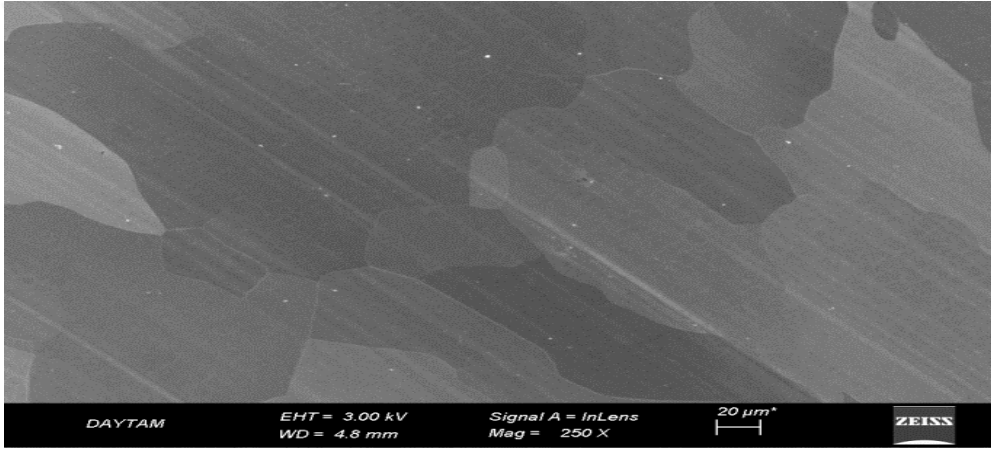
Şekil 4.13. 3 numunesinin SEM görüntüsü.



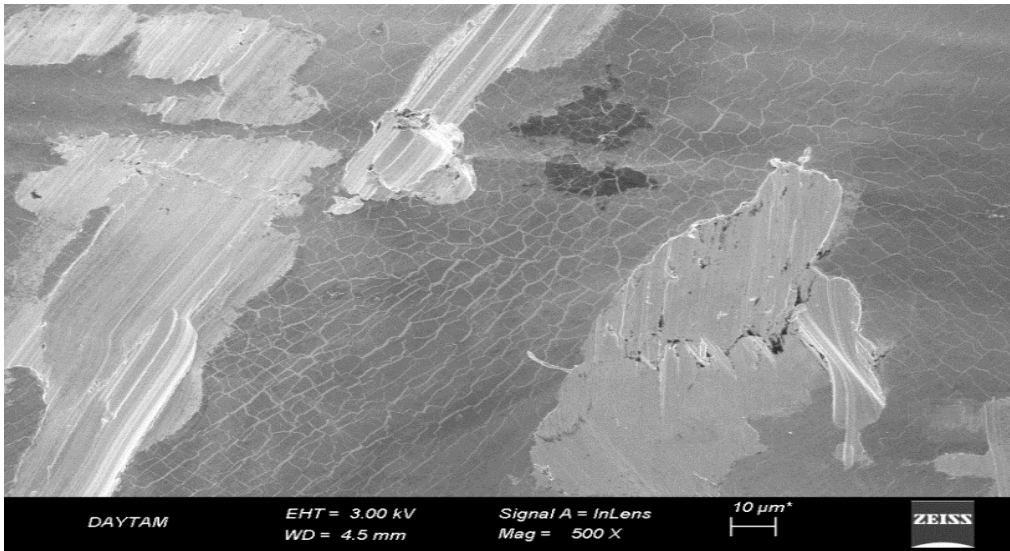
Şekil 4.14. 4 numunesinin SEM görüntüsü.



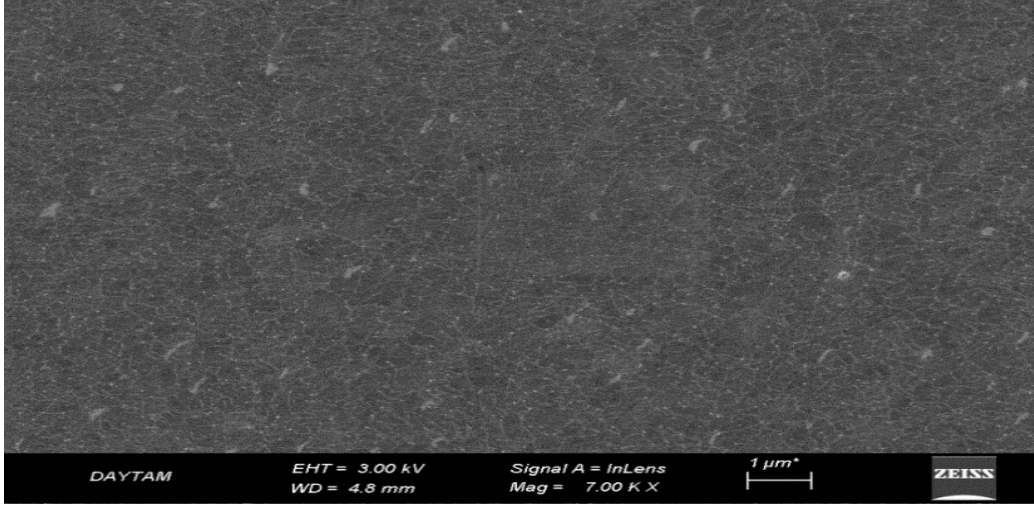
Şekil 4.15. 5 numunesinin SEM görüntüsü.



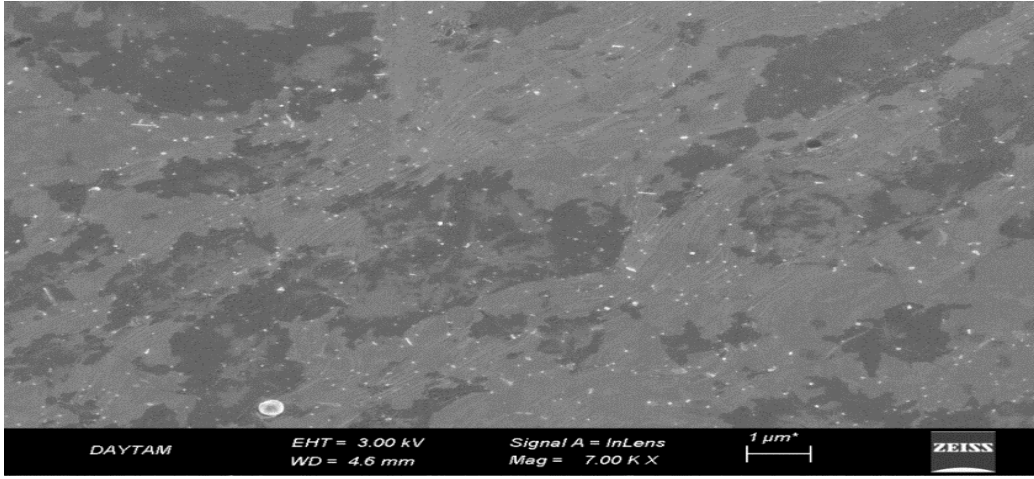
Şekil 4.16. 6 numunesinin SEM görüntüsü.



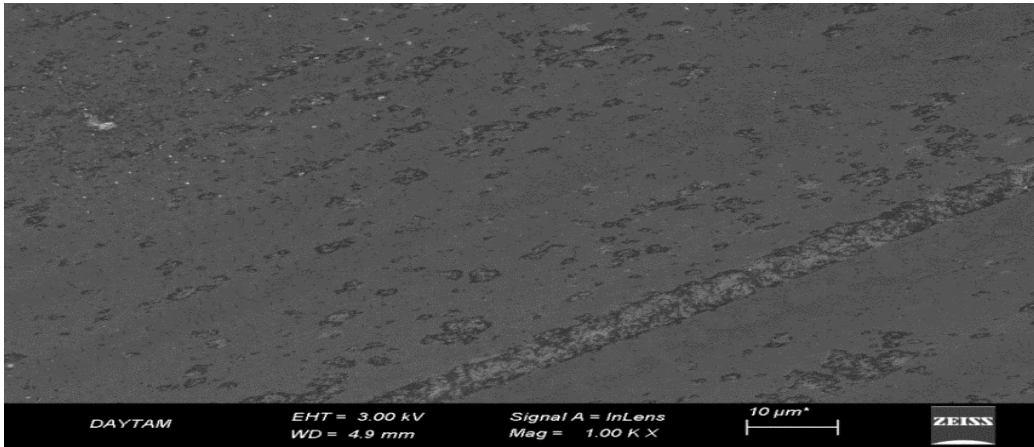
Şekil 4.17. 7 numunesinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.18. 8 numunesinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.19. 9 numunesinin SEM görüntüsü.

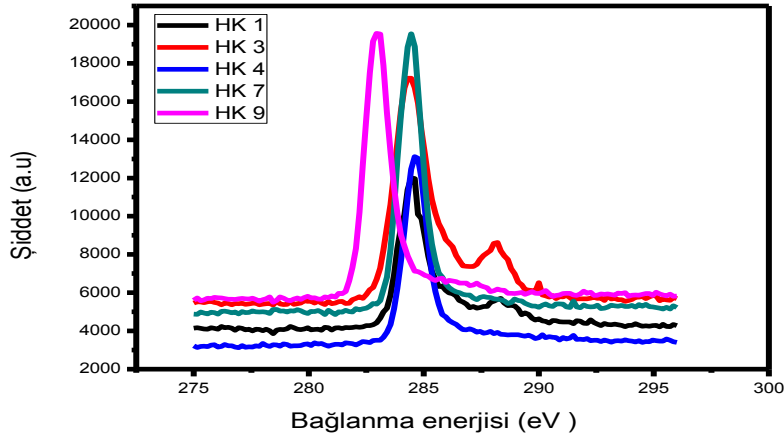


Şekil 4.20. 10 numunesinin SEM görüntüsü.

Elde ettiğimiz 10 örneğe ait SEM görüntülerinde Grafenin Ni yüzeyine kaplılığını ve malzemenin sentez koşulları değiştikçe yüzeyin özelliklerinin değiştiği gözlemlenmektedir. Özellikle 6 nolu örnekte oluşan tabakalar net bir şekilde gözlemlenmektedir. Bu örnekte raman sonuçlarında da gördüğümüz tabaka sayısının diğer örneklerde daha az olduğunu söylemiştik.

### 4.3. XPS Sonuçları

1, 3, 4, 7, 9 nolu örnekler için C 1s spektrumu Şekil 4.21’de verilmiştir. 1 ve 3 nolu örneklerde 285 eV civarında keskin bir pik gözlemlenmektedir. 287 eV civarında ise daha küçük bir pik görülmektedir. 285 eV’deki pik C-C pikidir. 287 eV civarında gördüğümüz pik ise C-O pikidir. 1 ve 3 nolu örneklerde grafen olduğu gibi oluşan grafenin bir kısmı oksitlenerek grafen oksite dönüşmüştür. 4 ve 7 nolu örneklerde ise yine C-C pikleri olduğunu belirttiğimiz pikler 285 eV civarında çıkmıştır. Bu örneklerde grafen oksit varlığını gösteren pikler görülmemektedir. 4 ve 7 nolu örneklerde grafen oksit oluşmamıştır. Aynı şekilde 9 nolu örneğin C1s spektrumuna bakıldığında görüyoruz ki yüzey biriktirilen tabaka grafen olarak birikmiş grafen oksit oluşmamıştır.

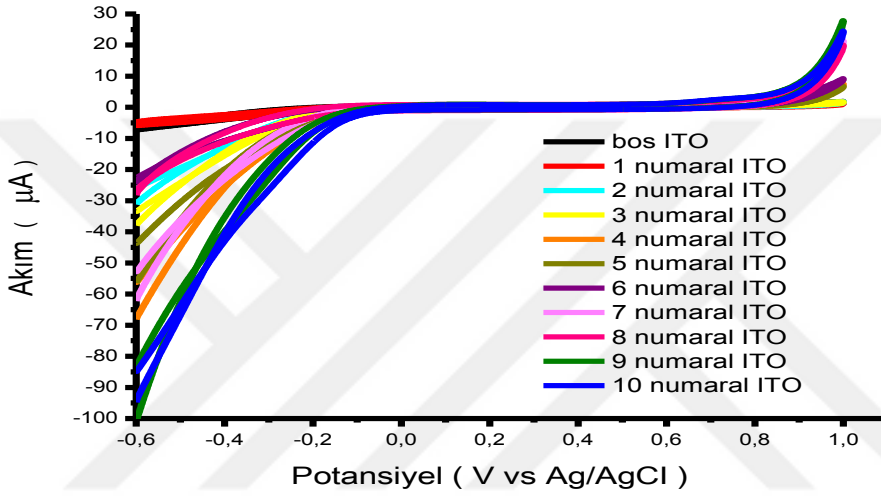


Şekil 4.21. XPS C 1s spektrumu.

## 4.4. Elektrot Aktivitelerinin Elektrokimyasal Tekniklerle İncelenmesi

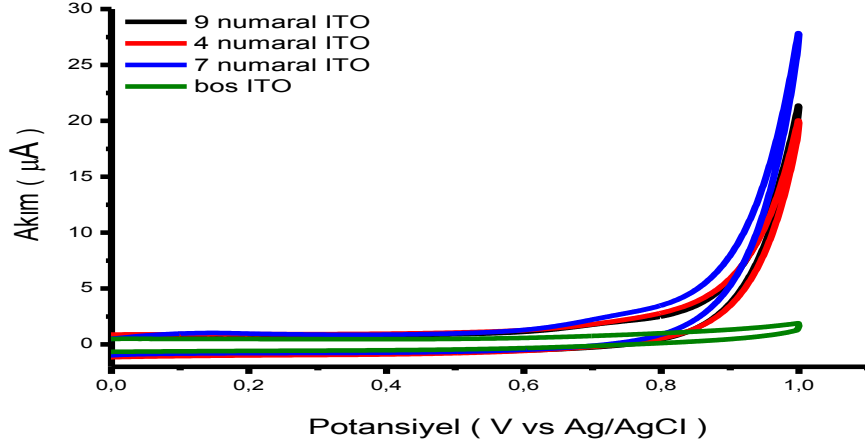
### 4.4.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Bu çalışma döneminde hazırlanan 10 farklı grafen modifiye elektrotla 0.1 M pH 7.4 fosfat tampon çözeltisine 5 mM glikoz eklenerek -0.6 V ile 1.0 V arasında potansiyel taraması yapılmış ve şekil 4.22’ de voltamogramlar elde edilmiştir.

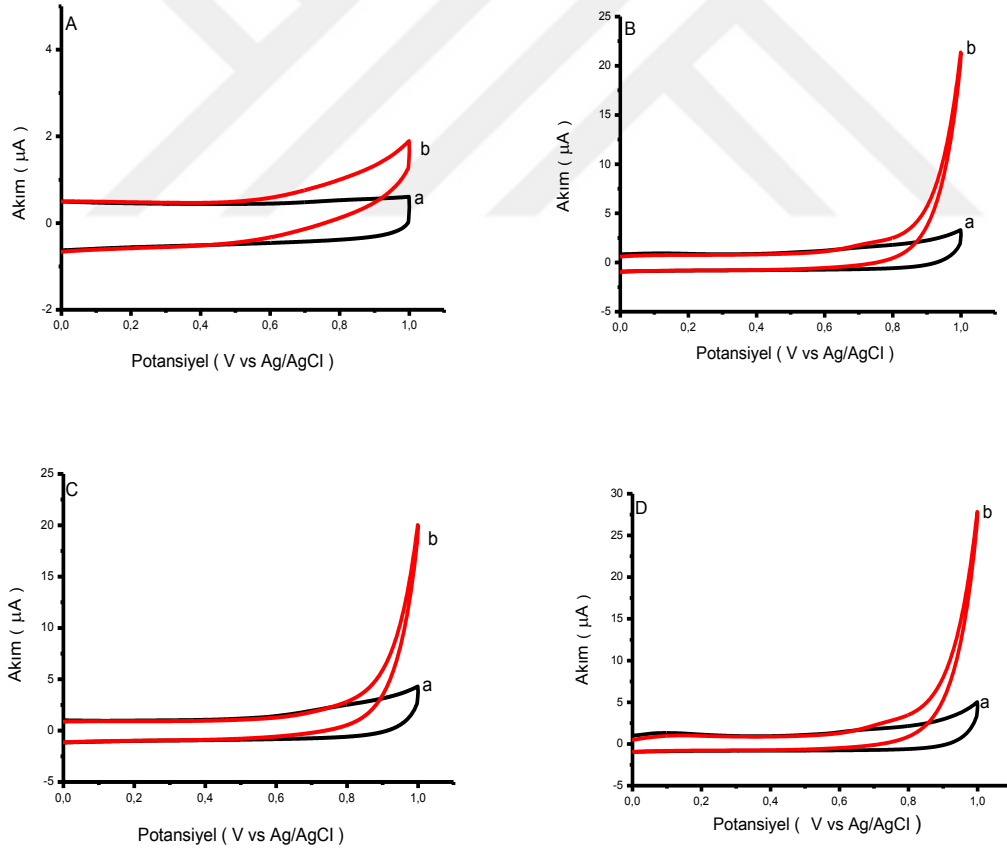


Şekil 4.22. 0.1 M pH 7.4 fosfat tampon çözeltisine 5 mM glikoz eklenerek farklı elektrotlar için elde edilen voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV s<sup>-1</sup>).

Voltamogramlar incelendiğinde glikoz oksidasyonuna ait pik akımlarının büyüklüğü sırasıyla 7, 9 ve 4 nolu elektrotlar için elde edilmiştir. ITO elektrotla karşılaştırıldığında grafen kaplı elektrotların (7, 9 ve 4 nolu) sırasıyla 26, 22 ve 20 kat daha fazla akım verdiği görülmektedir (Şekil 4.23). Ayrıca bu elektrotların (7, 9 ve 4 nolu) glikoz eklenmediğinde de voltamogramları çekilmiş ve ortamda 5 mM glikoz eklendiğinde elde edilen voltamogramı ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.24). Glikoz oksidasyon reaksiyonuna ait pik akımlarının 0.65 V dan sonra arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.23. 0.1 M pH 7.4 fosfat tampon çözeltisine 5 mM glikoz eklenerek elde edilen voltamogramlar.



Şekil 4.24. 0.1 M pH 7.4 fosfat tampon çözeltisine A) ITO, B) 9/ITO, C) 4/ITO, D) 7/ITO elektrotlar için a) 0 mM ve b) 5 mM glikoz eklenerek elde edilen voltamogramlar (tarama hızı:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ).

## 5. SONUÇ

En iyi aktivite ve duyarlılığa sahip olan elektrot 7 nolu elektrottur. Yüzey kusur oranı en yüksek olan örnek 10 nolu örnek olmasına rağmen bu örnekteki Raman sonuçları tabaka sayısının azaldığını göstermiştir. Yüzey kusurları fazla olan bu örneğin elektrokimyasal aktivitesi diğerleri ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. 9 nolu örnekteki yüzey kusurları 7 nolu örnek ile karşılaştırıldığında daha fazladır. 9 nolu örneğin de elektrokimyasal aktivitesi 7 nolu örneğin aktivitesinden daha düşüktür. Elektrokimyasal aktivite ile yüzey kusurları arasında bir ilişki kurulursa optimum bir yüzey kusur oranının olduğunu ve bu oranında 7 nolu örnekteki orana tekabül ettiğini söyleyebiliriz. XPS sonuçları 1 ve 3 nolu örneklerde grafen oksit olduğu görülmektedir. 7 ve 9 nolu örneklerde Grafen oksit oluşumu görülmemiştir. 7 ve 9 nolu örnekler aktivitesi birbirine en yakın olan örneklerdir. Bu örneklerde C-C pikine tekabül eden pik 7 nolu örnek için 285 eV civarında iken 9 nolu örnek için 283 eV civarında görülmüştür. Bu durum yüzey kusurları farklı olan bu iki örnekteki yüzeyin elektronik durumunun değiştiğini göstermektedir.





## KAYNAKLAR

- Al-Sagur, H., S. Komathi, M. A. Khan, A. G. Gurek, A. Hassan 2017. A novel glucose sensor using lutetium phthalocyanine as redox mediator in reduced graphene oxide conducting polymer multifunctional hydrogel. *Biosensors ve Bioelectronics*, **92**: 638-645.
- Atchudan, R., A. Pveurangan, J. Joo 2013. Synthesis of multilayer graphene balls on mesoporous Co-MCM-41 molecular sieves by chemical vapour deposition method. *Microporous ve Mesoporous Materials*, **175**(Supplement C): 161-169.
- Bai, H., M. Han, Y. Du, J. Bao, Z. Dai 2010. Facile synthesis of porous tubular palladium nanostructures ve their application in a nonenzymatic glucose sensor. *Chemical Communications*, **46**(10): 1739-1741.
- Bao, J. F., N. Kishi, T. Soga 2014. Synthesis of nitrogen-doped graphene by the thermal chemical vapor deposition method from a single liquid precursor. *Materials Letters*, **117**: 199-203.
- Bollella, P., G. Fusco, C. Tortolini, G. Sanzò, G. Favero, L. Gorton, R. Antiochia 2017. Beyond graphene: Electrochemical sensors ve biosensors for biomarkers detection. *Biosensors ve Bioelectronics* **89, Part 1**: 152-166.
- Bong, S., Y.-R. Kim, I. Kim, S. Woo, S. Uhm, J. Lee, H. Kim 2010. Graphene supported electrocatalysts for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*, **12**(1): 129-131.
- Cash, K. J., H. A. Clark 2010. Nanosensors ve nanomaterials for monitoring glucose in diabetes. *Trends in Molecular Medicine*, **16**(12): 584-593.
- Chang, G., H. Shu, K. Ji, M. Oyama, X. Liu, Y. He 2014. Gold nanoparticles directly modified glassy carbon electrode for non-enzymatic detection of glucose. *Applied Surface Science*, **288**: 524-529.
- Chaudhuri, R., S. Paria 2012. Core/Shell Nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms. *Characterization, ve Applications, Chemical Reviews*, **112**(4): 2373-2433.
- Chen, C., Q. Xie, D. Yang, H. Xiao, Y. Fu, Y. Tan, S. Yao 2013. Recent advances in electrochemical glucose biosensors: a review. *Rsc Advances*, **3**(14): 4473-4491.
- Chen, D., L. Tang, J. Li 2010. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, **39**(8): 3157-3180.
- Chen, X., Z. Cai, Z. Huang, M. Oyama, Y. Jiang, X. Chen 2013. Ultrafine palladium nanoparticles grown on graphene nanosheets for enhanced electrochemical sensing of hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta*, **97**: 398-403.
- Chen, X., Z. Cai, Z. Lin, T. Jia, H. Liu, Y. Jiang, X. Chen 2009. A novel non-enzymatic ECL sensor for glucose using palladium nanoparticles supported on functional carbon nanotubes. *Biosensors & Bioelectronics*, **24**(12): 3475-3480.
- Chen, X., H. Pan, H. Liu, M. Du 2010. Nonenzymatic glucose sensor based on flower-shaped Au@Pd core-shell nanoparticles-ionic liquids composite film modified glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, **56**(2): 636-643.

- Comba, F. N., M. D. Rubianes, L. Cabrera, S. Gutierrez, P. Herrasti, G. A. Rivas 2010. Highly sensitive ve selective glucose biosensing at carbon paste electrodes modified with electrogenerated magnetite nanoparticles ve glucose oxidase. *Electroanalysis*, **22**(14): 1566-1572.
- Comba, F. N., M. D. Rubianes, P. Herrasti, G. A. Rivas 2010. Glucose biosensing at carbon paste electrodes containing iron nanoparticles. *Sensors ve Actuators B-Chemical*, **149**(1): 306-309.
- Dan, Y., Y. Lu, N. J. Kybert, Z. Luo, A. T. C. Johnson 2009. Intrinsic response of graphene vapor sensors. *Nano Letters*, **9**(4): 1472-1475.
- Deng, C., J. Chen, X. Chen, C. Mao, L. Nie, S. Yao 2008. Direct electrochemistry of glucose oxidase ve biosensing for glucose based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode. *Biosensors & Bioelectronics*, **23**(8): 1272-1277.
- Fang, B., A. Gu, G. Wang, W. Wang, Y. Feng, C. Zhang, X. Zhang 2009. Silver oxide nanowalls grown on Cu substrate as an enzymeless glucose sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **1**(12): 2829-2834.
- Geng, D., X. Bo, L. Guo 2017. Ni-doped molybdenum disulfide nanoparticles anchored on reduced graphene oxide as novel electroactive material for a non-enzymatic glucose sensor. *Sensors ve Actuators B: Chemical*, **244**: 131-141.
- He, J., J. Sunarso, Y. Zhu, Y. Zhong, J. Miao, W. Zhou, Z. Shao 2017. High-performance non-enzymatic perovskite sensor for hydrogen peroxide ve glucose electrochemical detection. *Sensors ve Actuators B: Chemical*, **244**: 482-491.
- Heller, A., B. Feldman 2008. Electrochemical glucose sensors ve their applications in diabetes management. *Chemical Reviews*, **108**(7): 2482-2505.
- Higgins, D. C., M. A. Hoque, F. Hassan, J.-Y. Choi, B. Kim, Z. Chen 2014. Oxygen reduction on graphene-carbon nanotube composites doped sequentially with nitrogen ve sulfur. *ACS Catalysis*, **4**(8): 2734-2740.
- Imamura, G., K. Saiki 2011. Synthesis of nitrogen-doped graphene on Pt(111) by chemical vapor deposition. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**(20): 10000-10005.
- Jacobs, C., M. Peairs, B. Venton 2010. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. *Analytica Chimica Acta*, **662**(2): 105-127.
- Jiang, D., Q. Liu, K. Wang, J. Qian, X. Dong, Z. Yang, X. Du, B. Qiu 2014. Enhanced non-enzymatic glucose sensing based on copper nanoparticles decorated nitrogen-doped graphene. *Biosensors & Bioelectronics*, **54**: 273-278.
- Kamat, P. 2010. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor ve metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **1**(2): 520-527.
- Li, J., Z. Ren, Y. Zhou, X. Wu, X. Xu, M. Qi, W. Li, J. Bai, L. Wang 2013. Scalable synthesis of pyrrolic N-doped graphene by atmospheric pressure chemical vapor deposition ve its terahertz response. *Carbon*, **62**: 330-336.
- Li, S., Q. Zhang, Y. Lu, D. Ji, D. Zhang, J. Wu, X. Chen, Q. Liu 2017. One step electrochemical deposition ve reduction of graphene oxide on screen printed electrodes for impedance detection of glucose. *Sensors ve Actuators B: Chemical*, **244**: 290-298.
- Li, X., Q. Zhu, S. Tong, W. Wang, W. Song 2009. Self-assembled microstructure of carbon nanotubes for enzymeless glucose sensor. *Sensors ve Actuators B-Chemical*, **136**(2): 444-450.

- Liu, H., Y. Liu, D. Zhu 2011. Chemical doping of graphene. *Journal of Materials Chemistry*, **21**(10): 3335-3345.
- Liu, R., Y. Chi, L. Fang, Z. Tang, X. Yi 2014. Synthesis of carbon nanowall by plasma-enhanced chemical vapor deposition method. *Journal of nanoscience ve nanotechnology*, **14**(2): 1647-1657.
- Lu, L., H. Li, F. Qu, X. Zhang, G. Shen, R. Yu 2011. In situ synthesis of palladium nanoparticle-graphene nanohybrids ve their application in nonenzymatic glucose biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*, **26**(8): 3500-3504.
- Lu, Y.-F., S.-T. Lo, J.-C. Lin, W. Zhang, J.-Y. Lu, F.-H. Liu, C.-M. Tseng, Y.-H. Lee, C.-T. Liang, L.-J. Li 2013. Nitrogen-doped graphene sheets grown by chemical vapor deposition: synthesis ve influence of nitrogen impurities on carrier transport. *Acs Nano*, **7**(8): 6522-6532.
- Luo, L., F. Li, L. Zhu, Y. Ding, Z. Zhang, D. Deng, B. Lu 2013. Nonenzymatic glucose sensor based on nickel(II)oxide/ordered mesoporous carbon modified glassy carbon electrode. *Colloids ve Surfaces B-Biointerfaces*, **102**: 307-311.
- Luo, S., Y. Chen, A. Xie, Y. Kong, B. Wang, C. Yao 2014. Nitrogen doped graphene supported Ag nanoparticles as electrocatalysts for oxidation of glucose. *Ecs Electrochemistry Letters*, **3**(11): B20-B22.
- Luo, Z., L. A. Somers, Y. Dan, T. Ly, N. J. Kybert, E. J. Mele, A. T. C. Johnson 2010. Size-selective nanoparticle growth on few-layer graphene films. *Nano Letters*, **10**(3): 777-781.
- Lv, R., M. Terrones 2012. Towards new graphene materials: Doped graphene sheets ve nanoribbons. *Materials Letters*, **78**: 209-218.
- Meng, L., J. Jin, G. Yang, T. Lu, H. Zhang, C. Cai 2009. Nonenzymatic electrochemical Detection of glucose based on palladium-single-walled carbon nanotube hybrid nanostructures. *Analytical Chemistry*, **81**(17): 7271-7280.
- Miao, F., B. Tao, J. Chu 2013. Nonenzymatic alkaline direct glucose fuel cell with a silicon microchannel plate supported electrocatalytic electrode. *Journal of Fuel Cell Science ve Technology*, **10**(4).
- Ngo, Y.-L. T., L. T. Hoa, J. S. Chung, S. H. Hur 2017. Multi-dimensional Ag/NiO/reduced graphene oxide nanostructures for a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor. *Journal of Alloys ve Compounds*, **712**: 742-751.
- Niu, X., M. Lan, H. Zhao, C. Chen 2013. Highly sensitive ve selective nonenzymatic detection of glucose using three-dimensional porous nickel nanostructures. *Analytical Chemistry*, **85**(7): 3561-3569.
- Panchakarla, L. S., A. Govindaraj, C. N. R. Rao 2010. Boron- ve nitrogen-doped carbon nanotubes ve graphene. *Inorganica Chimica Acta*, **363**(15): 4163-4174.
- Pumera, M. 2010. Graphene-based nanomaterials ve their electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, **39**(11): 4146-4157.
- Pumera, M., A. Ambrosi, A. Bonanni, E. L. K. Chng, H. L. Poh 2010. Graphene for electrochemical sensing ve biosensing. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **29**(9): 954-965.
- Robinson, J. T., F. K. Perkins, E. S. Snow, Z. Wei, P. E. Sheehan 2008. Reduced graphene oxide molecular sensors. *Nano Letters*, **8**(10): 3137-3140.
- Robinson, J. T., M. Zalalutdinov, J. W. Baldwin, E. S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan, B. H. Houston 2008. Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices. *Nano Letters*, **8**(10): 3441-3445.

- Samuei, S., J. Fakkar, Z. Rezvani, A. Shomali, B. Habibi 2017. Synthesis ve characterization of graphene quantum dots/CoNiAl-layered double-hydroxide nanocomposite: Application as a glucose sensor. *Analytical Biochemistry*, **521**: 31-39.
- Seo, J., J. Lee, A. R. Jang, Y. Choi, U. Kim, H. S. Shin, H. Park 2017. Study of cooling rate on the growth of graphene via chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, **29**(10): 4202-4208.
- Shabnam, L., S. N. Faisal, A. K. Roy, E. Haque, A. I. Minett, V. G. Gomes 2017. Doped graphene/Cu nanocomposite: A high sensitivity non-enzymatic glucose sensor for food. *Food Chemistry*, **221**: 751-759.
- Shao, Y., J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. Aksay, Y. Lin 2010. Graphene based electrochemical sensors ve biosensors: A review. *Electroanalysis*, **22**(10): 1027-1036.
- Tan, Y. Y., K. D. G. I. Jayawardena, A. A. D. T. Adikaari, L. W. Tan, J. V. Anguita, S. J. Henley, V. Stolojan, J. D. Carey, S. R. P. Silva 2012. Photo-thermal chemical vapor deposition growth of graphene. *Carbon*, **50**(2): 668-673.
- Tavakkoli, N., S. Nasrollahi 2013. Non-enzymatic glucose sensor based on palladium coated nanoporous gold film electrode. *Australian Journal of Chemistry*, **66**(9): 1097-1104.
- Tian, K., M. Prestgard, A. Tiwari 2014. A review of recent advances in nonenzymatic glucose sensors. *Materials Science & Engineering C-Materials For Biological Applications*, **41**: 100-118.
- Tian, Y., Y. Liu, W. Wang, X. Zhang, W. Peng 2015. CuO nanoparticles on sulfur-doped graphene for nonenzymatic glucose sensing. *Electrochimica Acta*, **156**: 244-251.
- Toghill, K., R. Compton 2010. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: A perspective ve an evaluation. *International Journal of Electrochemical Science*, **5**(9): 1246-1301.
- Usachov, D., O. Vilkov, A. Gruneis, D. Haberer, A. Fedorov, V. Adamchuk, A. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, D. Vyalikh 2011. Nitrogen-goped graphene: Efficient growth, structure, ve electronic properties. *Nano Letters*, **11**(12): 5401-5407.
- Wang, B., S. Li, J. Liu, M. Yu 2014. Preparation of nickel nanoparticle/graphene composites for non-enzymatic electrochemical glucose biosensor applications. *Materials Research Bulletin*, **49**: 521-524.
- Wang, C.-H., C.-H. Yang, J.-K. Chang 2017. High-selectivity electrochemical non-enzymatic sensors based on graphene/Pd nanocomposites functionalized with designated ionic liquid. *Biosensors ve Bioelectronics* **89, Part 1**: 483-488.
- Wang, H., Y. Zhou, D. Wu, L. Liao, S. Zhao, H. Peng, Z. Liu 2013. Synthesis of boron-doped graphene monolayers using the sole solid feedstock by chemical vapor deposition. *Small*, **9**(8): 1316-1320.
- Wang, J. 2008. Electrochemical glucose biosensors. *Chemical Reviews*, **108**(2): 814-825.
- Wang, Z., P. Li, Y. Chen, J. Liu, H. Tian, J. Zhou, W. Zhang, Y. Li 2014. Synthesis of nitrogen-doped graphene by chemical vapour deposition using melamine as the sole solid source of carbon ve nitrogen. *Journal of Materials Chemistry C*, **2**(35): 7396-7401.

- Wei, D., Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu 2009. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition ve its electrical properties. *Nano Letters*, **9**(5): 1752-1758.
- Wu, L., Z. Wang, S. Zong, Z. Huang, P. Zhang, Y. Cui 2012. A SERS-based immunoassay with highly increased sensitivity using gold/silver core-shell nanorods. *Biosensors & Bioelectronics*, **38**(1): 94-99.
- Xin, Y., J. Liu, X. Jie, W. Liu, F. Liu, Y. Yin, J. Gu, Z. Zou 2012. Preparation ve electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts. *Electrochimica Acta*, **60**: 354-358.
- Yang, G., Z. Kang, X. Ye, T. Wu, Q. Zhu 2012. Molecular simulation of flavin adenine dinucleotide immobilized on charged single-walled carbon nanotubes for biosensor applications. *Biomaterials*, **33**(34): 8757-8770.
- Yao, Y., C.-p. Wong 2012. Monolayer graphene growth using additional etching process in atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Carbon*, **50**(14): 5203-5209.
- Zhang, L., Z. Zhang, R. Liang, Y. Li, J. Qiu 2014. Boron-doped graphene quantum dots for selective glucose sensing based on the "Abnormal" aggregation-induced photoluminescence enhancement. *Analytical Chemistry*, **86**(9): 4423-4430.
- Zhao, J., G. Zhu, W. Huang, Z. He, X. Feng, Y. Ma, X. Dong, Q. Fan, L. Wang, Z. Hu, Y. Lu, W. Huang 2012. Synthesis of large-scale undoped ve nitrogen-doped amorphous graphene on MgO substrate by chemical vapor deposition. *Journal of Materials Chemistry*, **22**(37): 19679-19683.
- Zhu, Z., L. Garcia-Gancedo, A. Flewitt, H. Xie, F. Moussy, W. Milne 2012. A Critical review of glucose biosensors based on carbon Nanomaterials: Carbon nanotubes ve graphene. *Sensors*, **12**(5): 5996-6022.



## ÖZ GEÇMİŞ

1993'de Mersin/Merkez'de doğdu. 2012 yılında LYS ile Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 2016 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'den mezun oldu. 2016 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.







T.C  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 01/08/2018

Tez Başlığı / Konusu:

CVD TEKNİĞİYLE HAZIRLANMIŞ GRAFEN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE GLİKOZ OKSİDASYONUN İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 63 sayfalık kısmına ilişkin, 01/08/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6 (Altı) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihali içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabalettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

01/08/2018

Adı Soyadı: Aykut ÇAĞLAR  
Öğrenci No: 169101048  
Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği  
Programı: Tezli  
Statüsü: Y.Lisans  Doktora

DANIŞMAN ONAYI  
UYGUNDUR

  
Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

ENSTİTÜ ONAYI  
UYGUNDUR

  
Prof. Dr. Sımsık SENSOY  
Enstitü Müdürü