



İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İÇİ BOŞ GRAFEN İÇERİKLİ MİKROKÜRELERİN ELDESİ ve FARKLI ALANLARDA KULLANIMLARININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MASTER OF SCIENCE DISSERTATION

SEHER GÜLER

MALATYA, 2026

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İÇİ BOŞ GRAFEN İÇERİKLİ MİKROKÜRELERİN ELDESİ ve FARKLI ALANLARDA KULLANIMLARININ
ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEHER GÜLER

Fizik Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans

Tez Danışmanı

Prof.Dr.FUNDA ATALAY

Bu Araştırma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından FYL-2025-3769
ve 223M188 nolu tübitak Proje numarası ile desteklenmiştir.

MALATYA
2026

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

ETİK ve YAPAY ZEKÂ KULLANIM BEYANI

27 /04 / 2026

İnönü Üniversitesi Lisansüstü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak, “Prof. Dr. Funda ATALAY” danışmanlığında hazırlayıp sunduğum “İÇİ BOŞ GRAFEN İÇERİKLİ MİKROKÜRELERİN ELDESİ ve FARKLI ALANLARDA KULLANIMLARININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı Yüksek Lisans tezimde:

1. ETİK ve BİLİMSEL SORUMLULUKLARIM:

- Tezimde yer alan verileri, bilgileri ve belgeleri akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Çalışmada yararlandığım tüm kaynaklara bilimsel kurallara uygun şekilde atıfta bulunduğumu ve kaynakça gösteriminde APA 7. baskı kurallarına uyduğumu,
- Tezimin özgün olduğunu, çalışma ve yazım sürecinde patent ve telif haklarını ihlal edici hiçbir davranışta bulunmadığımı,
- Aksi bir durumda doğabilecek tüm hukuki ve akademik sonuçları kabul ettiğimi,

2. YAPAY ZEKÂ KULLANIMINA İLİŞKİN BEYANIM:

(X) Tez yazım sürecinde yapay zekâ tabanlı araçlardan **faydalanmadım**.

() Tez yazım sürecinde yapay zekâ tabanlı araçlardan **faydalandım**.

Bu durumda:

- Yapay zekâ araçlarını yalnızca bilimsel üretim sürecini desteklemek amacıyla kullandığımı,
- Kullanımın hipotez geliştirme, teorik tartışma ve yorumlama gibi üst düzey akademik becerileri içermediğini,
- Kullanımın tezin özgünlüğüne, bilimsel etik kurallarına ve ilgili mevzuata aykırı olmadığını,
- Usulsüz kullanımlara (kaynak göstermeksizin metin üretimi, yanıltıcı kaynak gösterimi, otomatik içeriklerin özgün eser gibi sunulması vb.) kesinlikle başvurmadığımı,
- Kullanılan yapay zekâ araçlarının ve işlevlerinin, danışmanımın bilgisi dâhilinde, ekte verilen tabloda şeffaf biçimde belirtildiğini,
- Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Faaliyetlerinde Üretken Yapay Zekâ Kullanımına Dair Etik Rehber’de belirtilen ilkelere riayet ettiğimi,

kabul ve taahhüt ederim.

Seher GÜLER

İmza

TEŞEKKÜR

Tez sürecinde karşılaştığım zorlukları aşmamda yol gösterici olan, akademik bakış açımı genişleten ve sabırla desteğini esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. FUNDA ATALAY'a;
Çalışmam boyunca bilgi birikimi ve akademik deneyimiyle bana yol gösteren, gösterdiği sabır, anlayış ve motive edici yaklaşımı ve sayesinde bu süreci daha verimli ve anlamlı bir şekilde tamamlayabilmemi sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Harun KAYA'ya,

Tez çalışmam süresince değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak çalışmamın her aşamasında yol gösteren, anlayışı ve destekleriyle bana güç veren saygıdeğer hocam Doç.Dr. Aydan AKSOĞAN' a,

Tez çalışmam süresince FYL-2025-3769 nolu proje kapsamında maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi'ne,

Tezin uygulama aşamasında 223M188 nolu proje kapsamında vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı TÜBİTAK Birimi' ne

Tez çalışmam süresince desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen beni her zaman motive eden değerli arkadaşlarım Nurten KURTULUŞ ve Bahar YAVUZ'a

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, destekleri, sevgileri ve sabırlarıyla bana güç veren bu zorlu ve uzun süreçte gösterdikleri anlayış, verdikleri moral ve bana duydukları güven sayesinde hedeflerime ulaşma yolunda gösterdikleri destek için AİLEME,

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	V
TABLolar DİZİNİ.....	Xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	Xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURUMSAL TEMELLER ve KAYNAKLAR.....	3
2.1. Mikroküreler.....	3
2.2. Mikroküre Çeşitleri.....	3
2.2.1. Manyetik Mikroküreler.....	3
2.2.2. Yüzen Mikroküreler.....	4
2.2.3. Biyo-Yapışkan Mikroküreler.....	5
2.2.4. Polimerik Mikroküreler.....	5
2.2.5. Radyoaktif Mikroküreler.....	6
2.3. Mikroküre Elde Etme Yöntemleri.....	6
2.3.1. Mikroakışkan Tekniği.....	6
2.3.2. Koaksiyel Elektrosprey Tekniği.....	7
2.3.3. Emilsiyon Tekniği.....	9
2.3.4. Faz Ayırma Tekniği.....	10
2.3.5. Çözücü Buharlaştırma Tekniği.....	11
2.4. Mikrokürelerin Uygulama Alanları	12
2.4.1. Tıbbi Uygulamaları.....	12
2.4.2. Mikrokürelerin Enerji Alanında Uygulamaları.....	18
2.4.3. Sensör Uygulaması.....	18
2.4.4. Mikrokürelerin Adsorban Malzemesi Olarak Kullanımı.....	18
2.5. Grafen ve Grafen Benzeri Yapılar.....	20
2.5.1. Grafen ve Grafen Benzeri Malzemelerin Sentezinde Kullanılan Yöntemler.....	21
2.5.2. Grafen İçerikli Mikrokürlerin Uygulama Alanları.....	28
2.6. Süperkapasitörler.....	33
2.6.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC).....	34
2.6.2. Psödokapasitörler.....	35

2.6.3.	Hibrit Süperkapasitörler.....	35
3.	MATERYAL ve YÖNTEM.....	41
3.1.	Doğal Polimerden Mikroküre Eldesi.....	41
3.2.	Graffitten GO Eldesi.....	42
3.3.	Ultrasonik Homojenizasyon Çalışması.....	43
3.4.	Mikroküre Yüzey Aktifleştirmesi.....	44
3.5.	Hidrotermal Yöntemle SEK Fonksiyonelleştirme.....	44
3.6.	Elektrot Hazırlama Aşamaları.....	45
3.7.	Karakterizasyon Yöntemleri.....	45
3.7.1.	Raman Spektrometre.....	46
3.7.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	48
3.7.3.	Brunauer-Emmett Teller (BET).....	49
3.7.4.	FT-IR Analizi.....	50
3.7.5.	XPS Analizi.....	51
3.7.6.	Elementel Analiz.....	52
3.7.7.	SDS page Analizi.....	52
3.7.8.	Zeta Potansiyeli.....	53
3.7.9.	Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	54
4.	DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	57
4.1.	Sporopollen Ekzin Kapsüllerin Eldesi.....	57
4.2.	GO Kaplı SEK'lerin Mofidikasyonu.....	65
4.3.	İlaç Taşınım Sistemine Yönelik Çalışmalar.....	76
4.4.	Enerji Alanında Kullanımına Yönelik Çalışmalar.....	77
5.	SONUÇ ve YORUM.....	81
	KAYNAKLAR.....	83

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “İÇİ BOŞ GRAFEN İÇERİKLİ MİKROKÜRELERİN ELDESİ ve FARKLI ALANLARDA KULLANIMLARININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.



ÖZET

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, *Juglans (ceviz)* poleninden izole edilen sporopolenekzin kapsülleri (SEK) biyolojik şablon olarak kullanılarak, grafen oksit (GO) tabanlı hibrid mikrokapsüller sentezlenmiştir. Materyal yüzeyleri, süperkapasitör uygulamaları için APTES silanizasyonu, ilaç taşıma sistemleri için ise Polidopamin (PDA) kaplama ile işlevselleştirilmiştir. Sentezlenen GO'nun saflaştırılmasında ultrasonik homojenizasyon sonrası uygulanan filtreli kademeli santrifüjleme tekniği, literatürde bir yenilik olarak sunulmuş ve bu yöntemle az tabakalı grafen yapısı başarıyla elde edilmiştir.

6 M KOH elektrolit ortamında gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonucunda; hibrid elektrotların 444F/g özgül kapasitans değerine ulaştığı ve 10000 şarj-deşarj döngüsü sonunda en az % 80 yüksek kapasite korunumu sergilediği saptanmıştır. Elde edilen veriler, sentezlenen yapının yüksek performanslı bir süperkapasitör elektrodu olmasının yanı sıra, biyo-uyumlu iç boşluğu sayesinde kontrollü ilaç taşıyıcı sistemi olarak da literatüre özgün bir alternatif sunduğunu kanıtlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Sporopolen ekzin kapsül, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, filtreli santrifüj, süperkapasitör, ilaç taşıma.

ABSTRACT

Within the scope of this Master's thesis, grapheneoxide (GO) based hybrid microcapsules were synthesized using sporopollenin exine capsules (SEC) isolated from *Juglans* pollen as a biological template. Material surfaces were functionalized via APTES silanization for supercapacitor applications and Polydopamine (PDA) coating for drug delivery systems. The filtered graded centrifugation technique, applied following ultrasonic homogenization for the purification of the synthesized GO, is presented as a novelty in the literature, and a few-layered graphene structure was successfully obtained through this method.

Electrochemical tests conducted in a 6 M KOH electrolyte environment revealed that the hybrid electrodes reached a specific capacitance value of 444 F/g and exhibited a high capacity retention of at least 80% after 10,000 charge-discharge cycles. The obtained data proved that, in addition to being a high-performance supercapacitor electrode, the synthesized structure offers an original alternative to the literature as a controlled drug delivery system, owing to its biocompatible hollow cavity.

Keywords: Sporopollenin exine capsule, graphene oxide, reduced graphene oxide, filtered centrifugation, supercapacitor, drug delivery.

SİMGELER ve KISALTMA DİZİNİ

2B	: İki Boyutlu
APTES	: 3-Aminopropiltrietoksisilan
BET	: Brunauer- Emmett Teller
CNT	: Karbon Nanotüp
CS	: Mısır Nişastası
CSCM	: Kolajen
CV	: Döngüsel Voltometri
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DCM	: Diklorometan
DOX	: Doksorubisin
EDCL	: Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektrokopisi
GCD	: Galvonastatik Şarj-Desarj
GO	: Grafen Oksit
HI	: Hidrojen İyodür
H-rGO/SEK	: Hidrotermal Yöntem ile Grafen Oksit /Polen Kaplı NF Elektrodu
J	: Ham Ceviz Poleni
NF	: Nikel Köpük
P3	: Polen Yüzeyinin PDA ile Kaplanması
P6	: PDA Sonrası Grafen ile Kaplı Polen
PDA	: Polidamin
PLGA	: Polilaktik-ko-Glikolik Asit
PMMA	: Polimetil Metakrilat
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
rGO/SEK	: Rijit Olarak Hazırlanan Grafen Oksit /Polen Kaplı NF Elektrodu
S1	: Polenin Silan ile Modifikasyonunu
S2	: Silan ile Modifikasyonunu Sonrası GO ile Karıştırma
S3	: Silan ile Modifikasyonunu Sonrası GO Hidrotermal
SC	: Süperkapasitör
SEK	: Sporopolleninekzin Kapsülleri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	: Silisyum Karbür
XPS	: X-ışını Fotoelektron Mikroskobu

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No	Sayfa No
Tablo 2.1. İlaç salınımında mikrokürelerin avantaj ve dezavantajları	14
Tablo 2.2. Çeşitli polimelerle hazırlanan mikrokürelerin malzeme absorbe etme performansları.....	20
Tablo 4.1. Ceviz poleni örneklerinin (J, KJ ve JSEK) CHNS elementel bileşimi ve hesaplanan protein içerikleri.....	59
Tablo 4.2. Eksfoliasyon sonrası saflaştırma adımlarından elde edilen numunelerin Raman analiz sonuçları.....	66
Tablo 4.3. Polen silan ile modifikasyonunu (S1) ve ardından GO ile kaplandıktan (S3) sonraki kimyasal kompozisyonu.....	69
Tablo 4.4. Polen yüzeyi modifikasyon ve kaplama sonrası zeta potansiyel değişimi.....	71
Tablo 4.5. Farklı mikrokapsüllerin XPS elemental analiz sonuçları (Ağırlık %).....	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
Şekil 2.1.	Manyetik mikrokürelerin gösterimi..... 4
Şekil 2.2.	Yüzen mikroküre üretiminin şematik gösterimi..... 5
Şekil 2.3.	Mikroakışkan tekniğinin şematik gösterimi..... 7
Şekil 2.4.	Koaksiyel elektrosprey tekniğinin deney düzeneğinin şematik gösterimi..... 8
Şekil 2.5.	Elektrosprey ile mikroküre oluşum aşamaları..... 9
Şekil 2.6.	Emülsiyon tekniğinin şematik gösterimi. (a) Tek emülsiyon yönteminin uygulanışı, (b) Çift emülsiyon yönteminin uygulanışı..... 10
Şekil 2.7.	Faz ayırma yöntemi ile ilaç yüklü mikroküre sentezinin şematik gösterimi..... 11
Şekil 2.8.	Solvent buharlaştırma tekniğinin şematik gösterimi..... 12
Şekil 2.9.	İlaç taşıyan mikrokürelerin vücutta kullanım alanlarının gösterimi..... 13
Şekil 2.10.	DOX-PLGA MS'lerin üretim süreci ve DOX-PLGA mikrokürelerin karaciğerin sol lateral lobuna enjeksiyonu..... 15
Şekil 2.11.	Hemostaz uygulamasının gösterimi..... 16
Şekil 2.12.	Kemik rejenarasyonu için PLGA/MgO mikrokürelerin üretim ve uygulanmasının gösterimi..... 17
Şekil 2.13.	Mikrokürelerin su arıtma sisteminde adsorban olarak kullanımının şematik gösterimi..... 19
Şekil 2.14.	Grafenin yapısı..... 20
Şekil 2.15.	CVD yöntemi ile grafen üretiminin şematik gösterimi..... 22
Şekil 2.16.	SiC taban üzerinde grafen üretimi..... 22
Şekil 2.17.	Ark boşalma cihazının şematik gösterimi..... 23
Şekil 2.18.	Karbon nanotüpler kullanılarak grafen sentezinin şematik gösterimi..... 24
Şekil 2.19.	Bilyalı öğütme ile grafen üretiminin şematik gösterimi..... 25
Şekil 2.20.	Kimyasal pul pul dökmenin şematik gösterimi..... 26
Şekil 2.21.	Elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ile grafen katmanlarına ayrışması..... 27
Şekil 2.22.	Anodik ve katodik eksfoliasyon mekanizmasının şematik gösterimi..... 27
Şekil 2.23.	Grafen içerikli uygulamala alanlarının şematik gösterimi..... 28
Şekil 2.24.	DOX, NGO-PEG NIR, NGO-PEG/DOX NIR uygulanmış farelerin görselleri..... 29

Şekil 2.25.	İlaç salınımının uzaktan ışıkla kontrolü için bir ilaç dağıtım sistemi olarak DOX@MSP-BA-GOF'un şematik gösterimi.....	30
Şekil 2.26.	GO üzerine GOD bağlanmasının şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.27.	Ni foama PDA ve rGO kaplamasının SEM görüntüleri.....	31
Şekil 2.28.	rGO/PAM-PES membranının üretim aşamaları.....	32
Şekil 2.29.	Süperkapasitörün şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.30.	EDLC nin şematik gösterimi.....	34
Şekil 2.31.	Hibrit elektrotun şematik gösterimi.....	36
Şekil 2.32.	Karbon aerojel mikrokürelerin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 2.33.	Hidrotermal kendi kendine montaj işlemi yoluyla farklı morfolojilere sahip CMS'lerin hazırlanmasına yönelik şematik gösterim.....	38
Şekil 2.34.	Ni iyonlarının kalsinasyon hızını, Ni öncü konsantrasyonunu ve emilim süresini kontrol edilmesi ile çeşitli çok kabuklu NiO içi boş mikrokürelerin hazırlanması.....	39
Şekil 2.35.	Sporopollenin içeriğine sahip farklı tasarımlı elektrotların oluşturulmasına yönelik sistematik adımları.....	40
Şekil 3.1.	Ceviz poleninden sporopolen ekzin mikrokapsül (JSEK) elde etme aşamaları.....	42
Şekil 3.2.	Eksfoliasyon yöntemle GO elde etme adımları.....	43
Şekil 3.3.	Rayleigh saçılması ile Stokes Raman ve anti-Stokes Raman saçılması arasındaki fark.....	46
Şekil 3.4.	1, 2, 3 ve 4 tabakalı grafenin raman spektrumları.....	47
Şekil 3.5.	532 nm'lik UniDRON marka Raman spektroskopisi cihazı.	48
Şekil 3.6.	SEM cihazı şematik gösterimi.....	49
Şekil 3.7.	Micromeritics Gemini VII 2390 model bilgisayar donanımlı BET cihazı.....	50
Şekil 3.8.	FT-IR spektrofotometresinin ana bileşenlerinin basit bir şematik gösterimi.....	51
Şekil 3.9.	Gamry Reference 3000 cihazı.....	54
Şekil 3.10.	(a) ideal kapasitör, (b) EDLC ve (c) psödo-kapasitif malzemelerin döngüsel voltammogram eğrileri.....	55
Şekil 3.11.	(a) EDLC ve (b) psödo-kapasitif malzemenin galvanostatik şarj-deşarj grafikleri.....	56
Şekil 3.12.	EDLC süperkapasitörler için tipik bir Nyquist grafiğinin şematik gösterimi.....	56
Şekil 4.1.	Sporopollenin ekzin kapsülü hazırlanması sırasında ceviz polenin morfolojik	57

	değişimini gösteren SEM mikroagrafları: (a, b) işlem görmemiş polen taneleri (J); (c, d) lipidlerin uzaklaştırılmasının ardından elde edilen asetonla yağdan arındırılmış polen; (e, f) ardışık KOH ve H ₃ PO ₄ işlemleri sonrasında elde edilen JSEK; (g) iç boşluğu ortaya koyan kırılmış JSEK yapısı.....	
Şekil 4.2.	(a) işlem görmemiş ceviz polenine ait azot adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi ve (b) BJH yöntemi ile hesaplanan gözenek boyutu dağılımı	60
Şekil 4.3.	J, JSEK ve KSEK örneklerinin FT-IR spektrumları.....	61
Şekil 4.4.	JSEK örneğine ait XPS spektrumları a) Genel tarama b) N 1s c) O 1s ve d) C 1s spektrumları.....	62
Şekil 4.5.	KSEK örneğine ait XPS spektrumları a) Genel tarama b) N 1s c) O 1s d) C 1s e) Si2p yüksek çözünürlüklü spektrumları.....	63
Şekil 4.6.	Ham ceviz poleni (J) ve kimyasal olarak işlenmiş örneklerin (KJ ve JSEC) SDS-PAGE profilleri.....	64
Şekil 4.7.	Eksfoliasyon sonrası saflaştırma adımlarından elde edilen numunelerin Raman spektrumları.....	65
Şekil 4.8.	Saflaştırma adımları sonrası elde edilen GO için Raman spektrumu.....	67
Şekil 4.9.	(a) GO 'ya ait azot adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi ve (b) BJH yöntemi ile hesaplanan gözenek boyutu dağılımı.....	68
Şekil 4.10.	S1, S2 ve S3 numuneleri FT-IR spektrumları.....	70
Şekil 4.11.	PDA-PEGSEK örneğine ait XPS spektrumu a) Genel tarama b) N1s, c) O 1s ve d) C 1s yüksek çözünürlüklü spektrumları.....	72
Şekil 4.12.	GO-PDA-PEGSEK örneğine ait XPS spektrumu a) Genel tarama b) N 1s, c) O 1s ve d) C 1s yüksek çözünürlüklü spektrumları.....	73
Şekil 4.13.	Si-SEK örneğine ait XPS spektrumu a) Genel tarama b) N 1s, c) O 1s, d) C 1s ve e) Si 2p yüksek çözünürlüklü spektrumları.....	74
Şekil 4.14.	GO-Si-SEK örneğine ait XPS spektrumu a) Genel tarama b) N 1s, c) O 1s ve d) C 1s yüksek çözünürlüklü spektrumları.....	75
Şekil 4.15.	Ceviz poleni için a) İrinotekan, b) sorafenibin kapsülleme veriminin belirlenmesi amacıyla oluşturulan standart kalibrasyon eğrileri.....	77
Şekil 4.16.	Farklı tarama hızlarında a) H-rGO/SEK b) rGO/SEK CV eğrileri.....	78
Şekil 4.17.	H-rGO/SEK ve rGO/SEK: a) Farklı akım değerleri için CD, b) İlk on CD eğrileri.....	78

Şekil 4.18. H-rGO/SEK ve rGO/SEK toz elektrotların: a) Nyquist grafikleri, b) spesifik kapasitansın sayısının fonksiyonu olan grafikler..... 79



1.GİRİŞ

Küresel nüfus artışının bir sonucu olarak enerji, sağlık ve çevre yönetimi alanlarında karşılaşılan krizler, bilim dünyasını daha sürdürülebilir ve verimli materyaller geliştirmeye zorlamaktadır. Geleneksel fosil yakıt tüketiminin yarattığı ekolojik tahribat, "yeşil kimya" prensiplerine uygun, düşük maliyetli ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen fonksiyonel malzemelerin önemini artırmıştır. Bu bağlamda mikroküre teknolojisi; sahip olduğu yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve ayarlanabilir gözenekli mimarisi ile nanoteknolojik uygulamalarda stratejik bir çözüm noktası haline gelmiştir.

Mikroküreler; boyutları 1 ile 1000 μm arasında değişen, hem biyolojik hem de sentetik malzemelerden üretilebilen küresel yapıları parçacıklardır. Özellikle enerji depolama sistemlerinde bu yapıların gözenekli kabukları, elektrolit iyonlarının aktif yüzeylere erişimini kolaylaştırarak elektron/iyon difüzyon yolunu kısaltmakta ve böylece yüksek güç yoğunluklarına olanak tanımaktadır. Ancak, geleneksel yöntemlerle monodispers (tek düze) boyutta ve kontrollü iç boşluğa sahip mikroküre sentezlemek, yüksek enerji sarfiyatı ve karmaşık parametre optimizasyonları gerektiren maliyetli süreçlerdir.

Bu tez çalışmasında, mevcut üretim kısıtlamalarını aşmak amacıyla doğanın sunduğu sofistike mikro-mimari, yani sporopolleninekin kapsülleri (SEK) biyolojik bir şablon olarak kullanılmıştır. Bitki polenlerinden asidoliz ve yağdan arındırma işlemleriyle ekstrakte edilen SEK'ler; yüksek termal stabiliteye, ekstrem çevre koşullarına direnç ve mutlak boyut homojenliğine sahip doğal mikrokapsüllerdir. "Doğanın en dirençli polimeri" olarak kabul edilen bu yapılar, nanoyapılı malzemelerin tutunması için ideal bir zemin sunarak, yapay yöntemlerle elde edilmesi güç olan üç boyutlu gözenekli ağları bünyesinde barındırmaktadır.

Çalışmanın ana hedefi, bu biyolojik şablonların yüzeyini elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemiyle sentezlenen grafen oksit (GO) ile fonksiyonelleştirerek yüksek performanslı bir süperkapasitör elektrot malzemesi geliştirmektir. İndirgenmiş grafenoksidin üstün elektriksel iletkenliği ile SEK'in içi boş mimarisi, hidrotermal kaplama tekniğiyle bir araya getirilerek stabil bir hibrid yapı sentezlenmiştir.

Ayrıca bu çalışma, geliştirilen GO-kaplı içi boş mikrokürelerin yalnızca enerji depolama birimlerinde değil, aynı zamanda kontrollü ilaç taşıma sistemleri için de geleneksel mikrokapsüllere karşı güçlü bir alternatif teşkil ettiğini doğrulamaktadır. Literatürdeki mevcut taşıyıcıların üretim zorlukları ve dozajlama

istikrarsızlıklarına karşın: SEK bazlı bu hibrid yapılar, biyoyumlulukları ve yüksek ilaç yükleme kapasitesine izin veren geniş iç hacimleriyle çok fonksiyonlu bir medikal taşıyıcı sistem olarak kullanılabilecektir.

Sonuç olarak bu tezde biyomimetik yaklaşımı grafen teknolojisiyle entegre ederek, sürdürülebilir enerji depolama çözümleri ve ileri nesil biyomedikal taşıyıcı sistemler için yenilikçi, maliyet etkin ve çevre dostu bir malzeme sentez yöntemi ortaya konulmuştur.



2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Mikroküreler

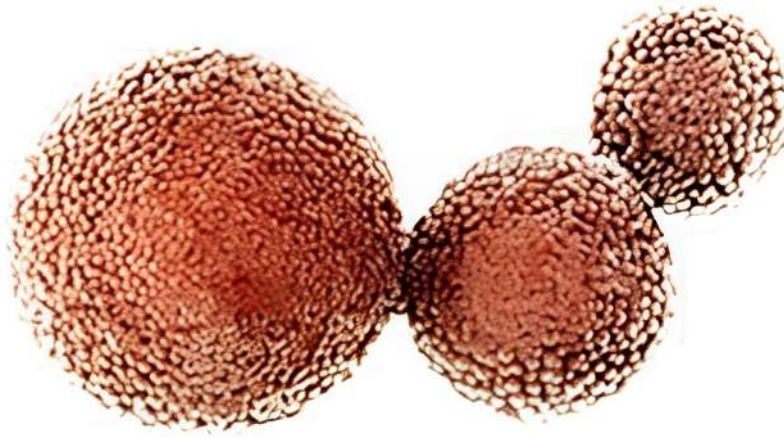
Mikroküreler, doğası gereği biyolojik olarak parçalanabilen veya parçalanamayan, parçacık boyutu 1 ila 1000 µm arasında değişen, çeşitli doğal ve sentetik polimerik malzemelerden veya inorganik malzemelerden üretilen küreselyapılı parçacıklardır (Kurrey vd.,2014;Rastogvd.,2016). Bu teknolojinin gelişimi, biyoteknoloji, malzemebilimi, çevre mühendisliği ve mikroelektronik gibi birçok alanda yenilikçi çözümler sunmuştur. Polimerlerden seramiklere, biyopolimerlerden metal oksitlere kadar geniş bir malzeme yelpazesinde üretilebilen mikroküreler, biyoteknolojiden malzeme bilimine kadar çeşitli disiplinlerde kullanılmaktadır. Mikroküreler malzeme özelliklerini optimize etmek, ilaçların hedefli taşınmasını sağlamak ve sensör teknolojilerinde yüksek performans elde etmek için kullanılır. Seçilen yöntemle ilgili olarak, ayarlanabilen parçacık boyutu ve gözenekli yapısı birçok alanda kullanılmasını sağlar. Mikrokürelerin hazırlanmasında kullanılan başlıca malzemeler, doğal polimer mikroküreler (nişasta mikroküreleri, albümin mikroküreleri, jelatin mikroküreleri, kitosan, vb.) ve sentetik polimer (poliaktik asit) mikroküreleridir (Zhang vd., 2021).

Mikroküreler ayrıca sahip oldukları fiziksel özellikleriyle de ön plana çıkmaktadırlar. Toksik olmayan doğal polimer mikrokürelerde basit yöntemler ile gözenek boyutundaki çeşitlilik sağlanıp sağlanmayacağı halen araştırılmaktadır (Atalay vd., 2020). Polimer mikrokürelerin ilaç taşıma sistemlerindeki kullanımı üzerine yapılan araştırmalar, biyouyumluluk ve biyo bozunur özelliklerinin kritik öneme sahip olduğunu göstermiştir. Seramik mikrokürelerin yüksek sıcaklık ve kimyasal stabilite gerektiren uygulamalarda nasıl kullanılabileceği üzerine yapılan çalışmalar bu malzemelerin ileri teknoloji ürünleri olarak önemini ortaya koymaktadır.

2.2. Mikroküre Çeşitleri

2.2.1. Manyetik mikroküreler

Bir veya daha fazla manyetik yapıda bulunan nanopartüküllerin bir araya gelerek oluşturdukları yapılar manyetik küreler olarak adlandırılır (Şekil 2.1). Manyetik mikroküreler, çevre, tıp ve biyomedikal gibi birçok alanda tercih edilen yapılardır. Tipik olarak demir ve demir tuzlarının alkali koşullarda polimerler varlığında birlikte çökeltilmesi, süspansiyon, dispersiyon polimerizasyonu, emülsiyon, heterojen polimerizasyon yöntemleri gibi çeşitli yaklaşımlarla sentezlenir (Guovd., 2010).



Şekil 2.1. Manyetik mikrokürelerin gösterimi (Gurung vd., 2020).

2.2.2. Yüzen mikroküreler

Bu mikroküre sınıfı diğer bir adıyla içi boş mikroküreler olarak tanımlanırlar. Adından da anlaşılacağı gibi küresel şekle sahip olup, boşluklu bir iç yapıları vardır. İçi boş mikroküreler, çözücü difüzyonu ve ardından buharlaştırma ile hazırlanır. Çözücü, basınç altında sıcaklığın artırılmasıyla veya sürekli karıştırılarak buharlaştırılır (Sahvd., 2021). İçi boş mikrokürelerin farklı uygulama alanları vardır. İnorganik kabuklu küreler, örneğin çimento ve lateks dispersiyonları için, dolgu maddesi olarak veya izolasyon amacıyla kullanılır. Ayrıca kısmen veya tamamen doldurulmuş mikroküreler yada değiştirilmiş yüzeye sahip mikroküreler, tat maskeleyici gibi, yaşam veya gıda biliminde kullanım açısından ilgi çekicidir (Schmidt vd., 2006). İç yapısında ki boşluktan dolayı malzeme taşınımı sağlayabilir. Ayrıca gözenekli yüzen mikroküler, adsorpsiyon ve kontrollü ilaç salımında kullanılabilirler. Şekil 2.2' de yüzen mikroküre elde etme yönteminin şematik gösterimi verilmiştir. İlk adım, uygun bir emülsiyon hazırlamaktır. Bu, genellikle su-yağ (W/O) veya yağ-su (O/W) emülsiyon teknikleri kullanılarak yapılır. Emülsiyonun oluşturulmasının ardından, dış fazın sertleştirilmesi veya polimerizasyon adımları gerçekleştirilir. Bu adımlar, mikrokürelerin istenen form ve dayanıklılıkta olmasını sağlar. Polimerizasyon için uygun bir kimyasal reaksiyon başlatıcı veya sertleştirici kullanılabilir. Mikrokürelerin yüzme özelliği kazanması için içlerine hafif bir malzeme (genellikle hava) difüzyonu sağlanabilir veya yüzeylerine hidrofobik bir kaplama uygulanabilir. Hafif malzeme difüzyonu, mikrokürelerin yoğunluğunu azaltarak su yüzeyinde yüzmelerini sağlar. Ayrıca hidrofobik kaplama, mikrokürelerin suya olan etkileşimini değiştirerek yüzme yeteneği kazandırabilir. Oluşturulan mikroküreler, emülsiyon kırma veya sertleştirme adımlarıyla ayrıştırılır ve

uygun şekilde yıkanır. Elde edilen yüzen mikroküreler, istenen uygulamaya göre karakterize edilir ve kullanıma hazır hale getirilir.



Şekil 2.2. Yüzen mikroküre üretiminin şematik gösterimi (Yadav vd., 2021).

2.2.3. Biyo-yapışkan mikroküreler

Biyo-yapışkan kavramı, biyolojik veya sentetik makromoleküllerin biyolojik doku yüzeyine bağlanmasıdır. Yapışma kuvvetleri epitel hücre katmanından, mukus katmanından veya her ikisinin kombinasyonundan üretilir. Jel, toz, merhem ve tablet gibi birçok yapışkan formülasyon bulunmaktadır. Emilim bölgeleri, nazal mukoza, bukkal mukoza, vajina ve oküler yüzey vb. dahil olmak üzere çeşitli mukozal epidermis hücreleridir (Kawaguchi, 2000). Biyo-yapışkan mikroküreler elde etmek için suya dayanıklı ve hücresel ortamlarda stabil kalabilen polimerler kullanılmaktadır. Bunlar; hidrojeller veya termoplastikler, homopolimerler, kopolimerler veya karışımlar, doğal veya sentetik polimerler olabilir (Vasirvd., 2003).

2.2.4. Polimerik mikroküreler

Mikrokürelerin sentezlenmesi için polimerlerin kullanımı, geniş bir boyut aralığında düzgün şekilli ve iyi tanımlanmış kürelerin üretilmesine olanak sağlar. Mikroküre sentezi kabaca iki farklı stratejiye ayrılabilir. Küreler, önceden var olan doğrusal polimer zincirlerinden üretilebilir veya bir monomer çözeltisinden başlayarak polimerizasyon işlemi sırasında oluşturulabilir (Sarialidze vd.,2010).

Polimer mikroküreler, emülsiyonlaştırma, yoğunlaşma/çökelme ve sprej kurutma gibi fiziksel yöntemlerle ve heterojen polimerizasyon gibi kimyasal yöntemlerle hazırlanabilir. Bu hazırlama yöntemleriyle boyut, yüzey kimyası, bileşim, yüzey dokusu ve morfoloji açısından farklılık gösteren mikroküreler elde edilir (Kawaguchi, 2000).

2.2.5. Radyoaktif mikroküreler

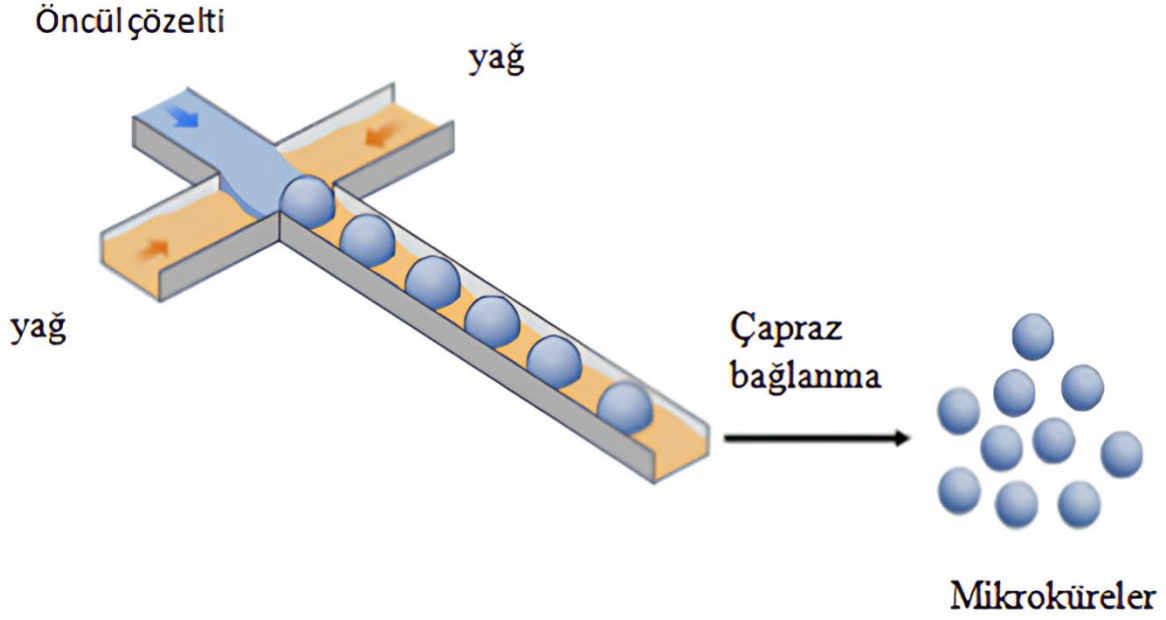
α , β , γ yayıcılar olarak üç farklı çeşidi bulunmaktadır. 10–30 nm büyüklüğünde bulunan mikroküreler kanser hücrelerini tedavi etmede kullanılmaktadırlar. Mikroküreler tümör hücresine gönderilir ve tümör içerisinde birikmesi sağlanır. Tümör içerisinde biriken mikroküreler radyasyon yayarak hedef tümör hücresinin büyümesini bastırarak kanserli hücreleri kontrol altına alırlar (Dwivedi vd.,2015).

2.3. Mikroküre Elde Etme Yöntemleri

Mikrokürelerin elde edilmesi çok aşamalı ve karmaşık bir süreçtir. Bu süreçte takip edilen her adım, nihai mikrokürenin özelliklerini belirler. Örneğin ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılan mikroküreler ile, malzeme biliminde kullanılan mikrokürelerin elde edilme şekilleri farklı olabilir. Bu yüzden mikrokürelerin kullanılacağı alan ve kullanım amacı iyi bir şekilde belirlenmelidir (Sinha vd., 2003).

2.3.1. Mikroakışkan tekniği

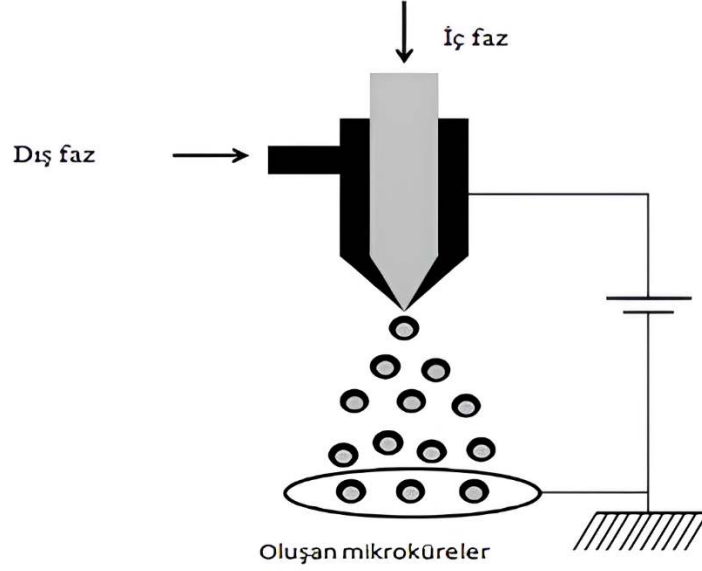
Mikroakışkan tekniği, mikroakışkan cihazlardaki mikrokanalları, mikroskobik ölçekteki sıvıları veya numuneleri işlemek ve kontrol etmek için kullanan bir teknolojidir. Yüksek verimlilik ve homojen yapıda mikroküre üretimi sağlar. Bu yöntemde, mikro kanalın geometrisi, oluşacak olan mikroküreyi şekillendirecektir. Bu yüzden kanal çapı, sıvı akışı ve diğer faktörler ayarlanarak, mikrokürelerin çapı ve yuvarlaklığı iyi bir şekilde kontrol edilebilir (Zhang vd.,2021). Şekil 2.3’de mikroakışkan tekniğinin detayları şematik olarak gösterilmiştir. Burada öncül çözeltinin (polimer çözeltisinin) kanal aracılığıyla akışı sağlanır. Öncül çözeltinin geçtiği kanala dik olarak yerleştirilen yağ kanalı aracılığıyla öncül çözelti küre halinde kesilir. Yağın ileri geri hareket süresi, oluşacak mikrokürenin boyutunu belirler.



Şekil 2.3. Mikroakışkan tekniğinin şematik gösterimi (Cai vd., 2022).

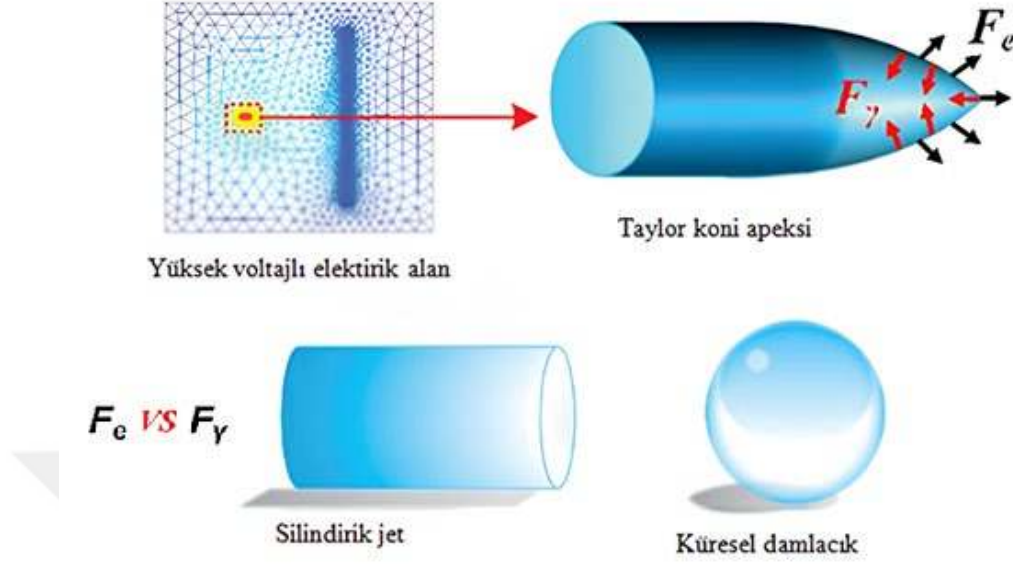
2.3.2. Koaksiyel elektrosprey tekniği

Elektrosprey yüksek voltaj altında, bir polimer çözeltiye elektrostatik kuvvet uygulayarak mikroküre elde edilmesini sağlayan tekniktir. Bu teknik kullanarak istenen çap ve boyutta mikroküre üretilebilir. Küresellik faktörü birçok faktöre bağlı olarak değişebilir. Bunlar polimer çözeltisinin vizkozitesi, yoğunluğu, çözücü tipi, iğne ile toplayıcı arasındaki mesafe, sıcaklık ve nem olarak sıralanabilir (Moghaddam vd., 2015). Bu yöntemde iç sıvı ve dış sıvı olarak adlandırılan iki farklı sıvı, bir çift iğne veya kapiler düzenek kullanılarak birbirine koaksiyel bir şekilde akıtılır. İç sıvı, dış sıvı tarafından çevrelenmiştir. Koaksiyel akış, bir nozıl üzerinde yüksek gerilim uygulanarak iyonize olur. Nozıl üzerindeki elektrik alan, iç sıvının yüzey gerilimini aşarak sıvıyı atomize eder. İç sıvı akışı, nozıl yüzeyinden püskürtülerek mikro ve nano boyutlu partiküller oluşmasına olanak sağlar (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Koaksiyel elektrosprey tekniğinin deney düzeneğinin şematik gösterimi (Chen vd.,2019).

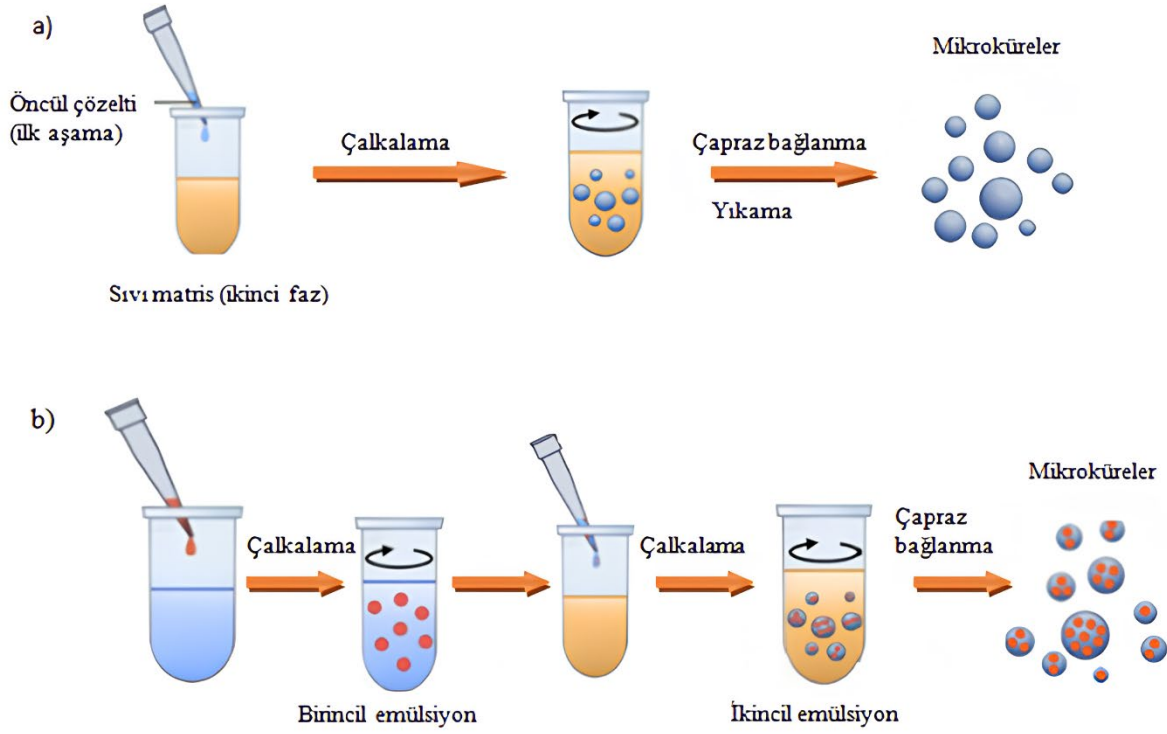
Bu partiküller, iç sıvının kimyasal bileşimine ve dış sıvının çevreleyici rolüne bağlı olarak şekil, boyut ve morfoloji açısından kontrol edilebilir. Taylor konisinin uç noktasındaki coulombik itme kuvveti (F_e) ile hidrostatik basınç kuvveti (F_y) arasındaki oran, oluşacak olan yapının fiber mi küresel mi olacağını belirler (Şekil 2.5). F_e/F_y oranı, elektro hidrodinamik sistemlerde sıvıların davranışını belirleyen önemli bir parametre olarak kabul edilir. Bu oranın doğru ayarlanması, istenen damlacık boyutları ve sıvının kararlılığı için önemlidir. Genel olarak, coulombik kuvvetlerin hidrostatik basınca göre baskın olduğu durumlar, daha küçük ve daha homojen damlacıkların oluşumunu sağlamaktadır (Zhang vd., 2021).



Şekil 2.5. Elektrosprey ile mikroküre oluşum aşamaları (Zhang vd., 2021).

2.3.3. Emülsiyon tekniği

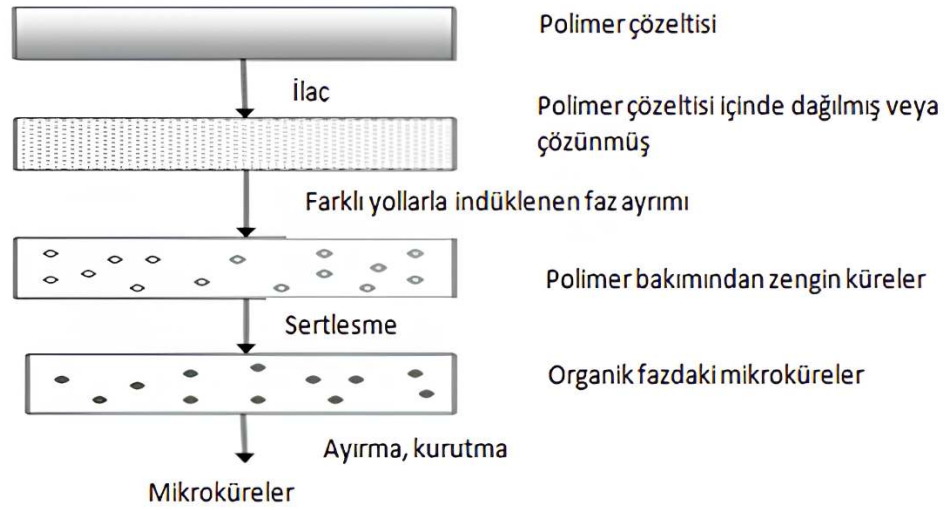
Emülsiyon tekniği, mikroküre üretiminde çoğunlukla tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu teknik uygulanarak farklı polimerlerden, farklı mikroküreler elde edilebilir. Bu yöntemde küresel mikroküre oluşumu için birbirine karışmayan çözücüler (çözelti ve sıvı matris) kullanılır. Birbiri içerisinde çözünmeyen iki çözücü ultrasonik, çalkalanma veya homojenizasyon yoluyla bir emülsiyon sıvısı oluşturulur. Bu etkilerin sonucunda küresel sıvı yapılar oluşur. Katı mikrokürelerde etmek için, uygun koşullarda çözücü madde uzaklaştırılır. Viskozite, arayüzey gerilimi, karışmayan çözücülerin hacim oranı ve çalkalama hızı dahil olmak üzere hazırlama işlemi için çeşitli parametreler, mikroküre boyutunu etkileyebilir. Kullanılan çözücü sayısına bağlı olarak ikiye ayrılır (Caivd., 2022). Şekil 2.6.a' da tekli emülsiyonun uygulanış biçimi gösterilmiştir. Burada su yağ içerisinde veya yağ su içerisinde olacak şekilde fazlar oluşturulur. Su yağ içerisinde dağıtılınca yağ fazı içerisinde su damlacıkları oluşur. Yağ su içerisinde dağıtılınca ise önceki durumun tersine su fazı içerisinde yağ damlacıkları oluşur. Bu yöntem kozmetik ve ilaç kapsülizasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Şekil 2.6.b' de ise çiftli emülsiyon tekniği ile mikroküre oluşumu gösterilmiştir. Burada üç fazın oluşumu sağlanmaktadır. Yağ fazı su fazı içerisine yayıldıktan sonra tekrardan dış kısımda yağ fazı içerecek şekilde yağ içerisinde dağıtılır. Bu işlemler sonunda yağ-su yağ çiftli emülsiyonu oluşturulur. Yağ ve su içinde yağ fazları elde edilmiş olur. Aynı yöntemler su yağ su fazları elde etmek içinde uygulanabilir.



Şekil 2.6. Emülsiyon tekniğinin şematik gösterimi. (a) Tek emülsiyon yönteminin uygulanaşı , (b) Çift emülsiyon yönteminin uygulanaşı (Cai vd., 2022).

2.3.4. Faz ayırma tekniği

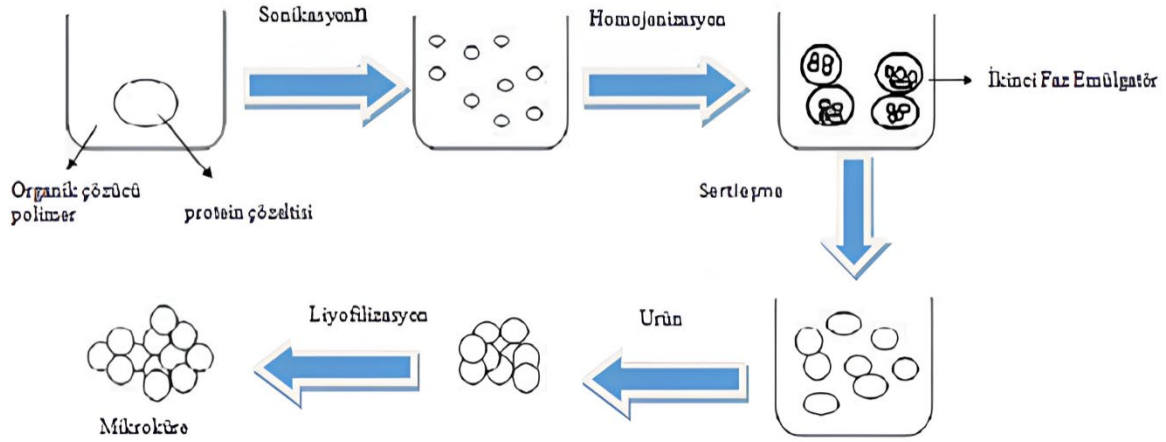
Bir çözücü içerisinde yer alan bir malzemenin başka bir çözücü yardımıyla ayırma işlemidir. Faz ayırımı tuz ilavesi, çözünmeye etkisi olmayan sıvı ilavesi, faz oluşturacak polimer ilavesi veya pH'da değişiklik gibi yöntemler kullanılarak çözelti koşullarının değiştirilmesiyle gerçekleştirilir (Zhang vd., 2021). Şekil2.7'de ilaç formülasyonu için faz ayırma yönteminin uygulanaşı biçimi özetlenmiştir. İlk olarak kullanılacak polimer uygun bir çözücü içerisinde çözündürülür. Elde edilen çözelti ilaç molekülleriyle uygun bir çözelti içerisinde karıştırılarak bir karışım elde edilir. Ardından faz ayırma işlemi için tuz ilavesi, pH değişikliği, çözünmeye etkisi olmayan sıvı ilavesi gibi yöntemler uygulanır. Tüm aşamalarda oluşacak mikrokürelerin boyutunun kontrol edilmesi için sürekli karıştırma altında işlemler gerçekleştirilir. Faz ayırmadan sonra uygun koşullarda çözücü madde uzaklaştırılır. Son olarak elde edilen malzeme kurutularak mikroküreler elde edilir.



Şekil 2.7. Faz ayırma yöntemi ile ilaç yüklü mikroküre sentezinin şematik gösterimi (Gurung vd.,2020).

2.3.5. Çözücü buharlaştırma tekniği

Temel halde bulunan bir malzeme dışarıdan bir polimer ile kapsüllenebilir. Bunun için malzeme önce polimer çözeltisi içinde çözülür ve dağıtılır. Bu çözelti daha sonra su içinde yağ emülsiyonu oluşturmak için uygun katkı maddeleri (yüzey aktif maddeler/polimer) içeren sulu bir faza emülsifiye edilir. Emülsiyon oluştuktan sonra organik çözücü ya basınç altında sıcaklığın artırılmasıyla, ya da sürekli karıştırılarak buharlaştırılır. Çözücünün uzaklaştırılması, damlacıkların yağ/su ara fazında polimer çökmesine yol açarak boşluk oluşturur. Isınmaya bağlı olarak polimer dış yüzeyde büzüşür. Mikrokapsüller üretmek için çözücü buharlaştırma tekniği çok çeşitli çekirdek malzemelere uygulanabilir (Nair vd., 2009). Tekniğin uygulaması Şekil 2.8 de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Solvent buharlaştırma tekniğinin şematik gösterimi (Mohan vd., 2014).

2.4. Mikrokürelerin Uygulama Alanları

2.4.1. Tıbbi uygulamaları

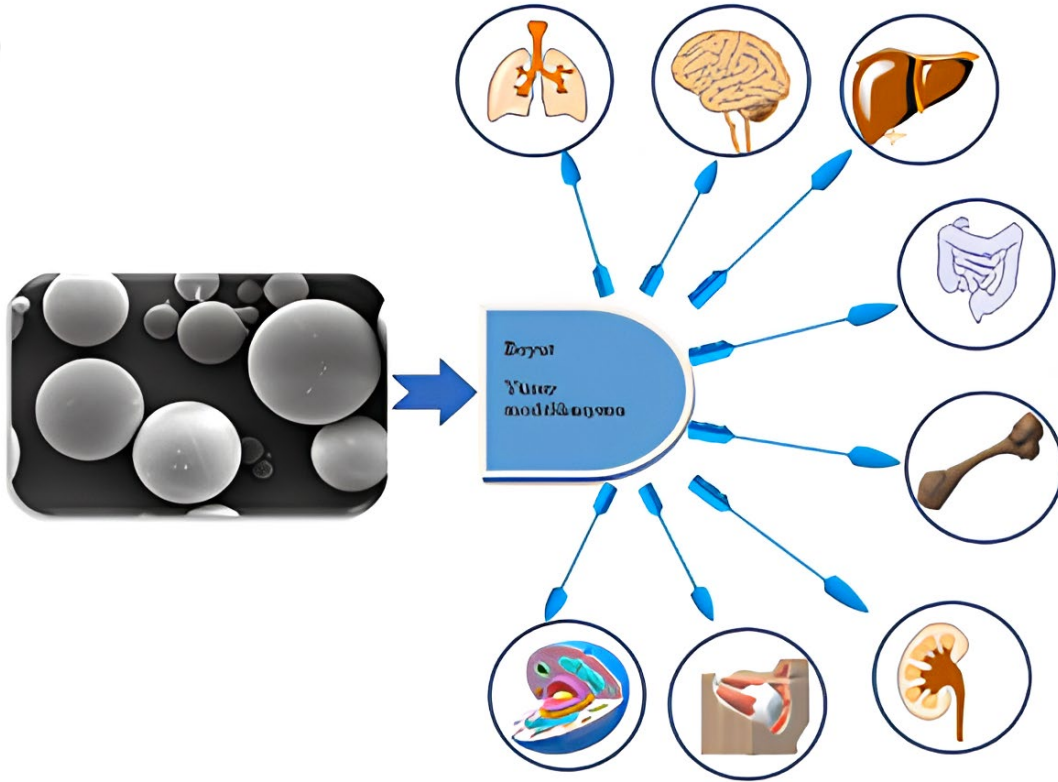
Mikroküreler, tıbbi uygulamalarda çeşitli yenilikçi çözümler sunan nanoteknolojik yapılar olarak öne çıkmaktadır. Bu küçük boyutlu küreler, ilaç taşıma sistemlerinden biyomedikal görüntüleme ajanlarına kadar geniş bir yelpazede kullanılmakta, çeşitli hastalıkların tedavisinde ve teşhisinde potansiyel olarak önemli bir rol oynamaktadırlar. Geleneksel tek mikroküre ile karşılaştırıldığında, heteromorfik mikroküre (gözenekli mikroküre, çekirdek-kabuk mikroküre, çok bölmeli mikroküre, vb.) çağdaş tıp endüstrisinin ihtiyaçlarını daha iyi karşılayabilir (Zhang vd., 2021).

2.4.1.1. İlaç salımında kullanımları

İnsan hastalıklarındaki artış, daha basit ve kolay uygulanabilir tedavi yöntemlerine yönelimi artırmıştır. Bu bağlamda farklı formlarda ilaçlar geliştirilmiş ve tedaviye yönelik kullanılmıştır. Geleneksel hastalık tedavilerinde ilaçlar genellikle ağızdan alınır veya enjekte edilir, böylece ilaçlar büyük ölçüde tüm insan vücuduna dağılır (Liu vd., 2019).

İlaç dağıtım sistemi, ilaçları insan vücudunun belirli bölgelerine kontrollü ve etkili bir şekilde dağıtan bir sistemi ifade eder. Bu, ilacın terapötik etkisini ve güvenliğini artırmanın yanı sıra hastanın uyumunu ve rahatlığını da geliştirebilir. Bununla birlikte, uygun bir ilaç dağıtım sistemi geliştirmek, ilacın

çözünürlüğü, stabilitesi, biyoyararlanımı, salım kinetiği, hedefleme ve biyouyumluluk gibi çeşitli faktörlerin optimize edilmesini gerektirdiğinden zorlu bir iştir. İlaç taşıyıcısı olarak mikrokürelerin tıbbi uygulamalardaki kontrollü ilaç salımının yanı sıra dikkat çekici özelliği, boyutundan ve etkin taşıyıcı özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bunun için mikroküreler ilacı tedaviye ihtiyaç duyan belirli bir bölgeye iletebilir, böylece ilaçların eliminasyonunu en aza indirerek, istenmeyen toksisiteyi azaltabilirler (Jiao vd., 2016). Mikroküreler ilacın belli bir bölgeye hedefli taşınmasını sağlayabilir. Şekil 2.9’ da mikrokürelerin vücutta kullanıldığı yerler şematize edilmiştir.



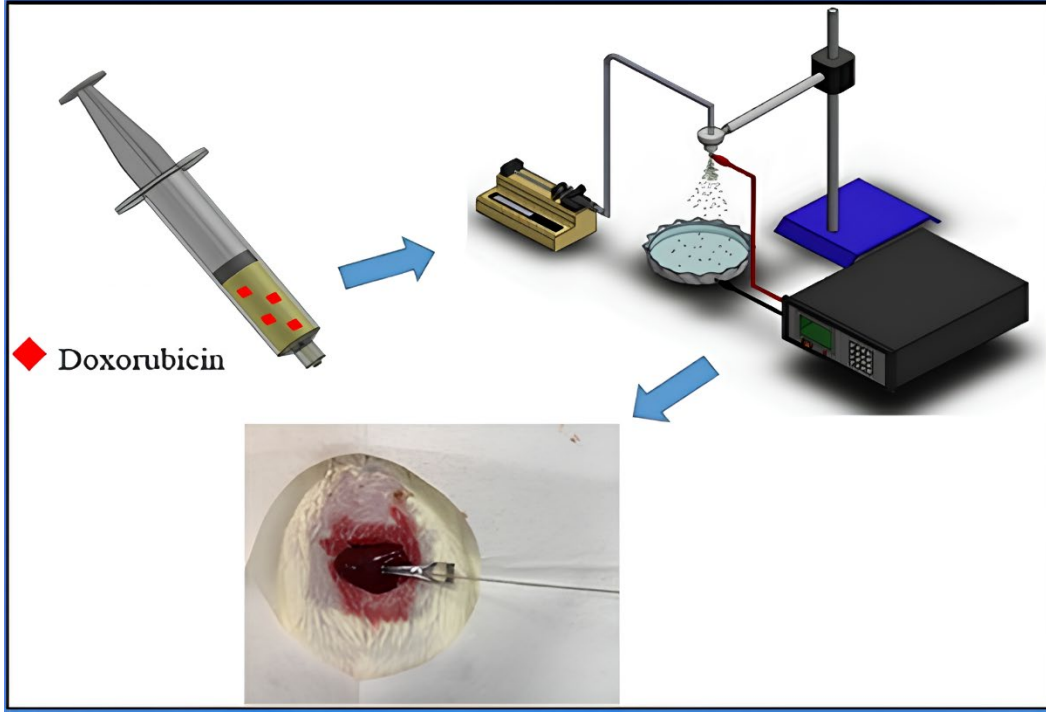
Şekil 2.9. İlaç taşıyan mikrokürelerin vücutta kullanım alanlarının gösterimi (Yawalkar vd. ,2022).

Tablo 2.1’ de ilaç salınım sistemlerinde kullanılan mikrokürelerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Tablo 2.1. İlaç salımında kullanılan mikrokürelerin avantaj ve dezavantajları.

Mikrokürelerin Avantajları	Mikrokürelerin Dezavantajları
Mikroküreler, ilacın kontrol serbest bırakılmasını sağlar. Bu, ilacın belirli bir süre boyunca sabit bir hızda veya belirli bir desenle vücuda salınmasını sağlayabilir. Bu özellik, tedavi rejimini optimize etmek ve ilaç dozajının sık sık alınması gereken durumlarda hasta uyumunu artırmak için önemlidir.	Mikrokürelerin üretimi genellikle karmaşıktır ve yüksek maliyetli olabilir. Bu, ilacın ticari olarak uygun olmayabileceği anlamına gelebilir.
Mikroküreler, ilacın sürekli uzun etki sağlamasına olanak tanır. Bu, ilacın daha az sıklıkla uygulanmasını gerektirir, bu da hasta konforunu artırabilir ve tedaviye uyumu artırabilir.	Mikrokürelerin dozajının hassas bir şekilde ayarlanması zor olabilir. Bunun nedeni, mikrokürelerin içerdiği ilaç miktarının homojen bir şekilde dağıtılması ve istikrarlı bir şekilde sağlanması gerekliliğidir.
Mikroküreler, hedeflenmiş veya bölgesel tedavi için kullanılabilir. Örneğin, mikroküreler, gastrointestinal sistemde yavaş salım için kullanılabilir veya belirli bir hastalık bölgesine doğrudan uygulanabilir.	Mikrokürelerin küçük boyutları, yüzey alanı ile ilaç salınımı arasında artan bir orantılılık anlamına gelebilir. Bu durum, ilacın hızlı bir şekilde salınmasına veya istenmeyen etkilerin ortaya çıkmasına neden olabilir.
Mikroküreler, ilacın korunmasına ve stabil kalmasına yardımcı olabilir. Özellikle bazı ilaçların mide asidi veya bağırsak enzimleri tarafından parçalanması önlenerek ilacın etkinliği artırılabilir.	Mikrokürelerin stabilitesi, depolama koşullarına ve üretim sürecine bağlı olarak değişebilir. Bu, ilacın raf ömrü ve kullanılabilirliği üzerinde etkili olabilir.
Mikroküreler, oral, intravenöz, transdermal, intramüsküler veya diğer uygulama yolları için uygun olabilir. Bu, ilacın farklı hasta gruplarına ve tedavi senaryolarına adapte edilmesini sağlar.	Bu tür dozaj formları ezilmemeli veya çığnmemelidir.

Örneğin; Hsu vd. (2020) elektrosprey yöntemi ile doksorubisin (DOX)–PLGA (polilaktik-ko-glikolik asit) mikroküreler sentezmişlerdir. Yaptıkları çalışma ile, bir bölgeden çıkarılıp alınmayan veya geleneksel tedavilere geç cevap veren tümörlerde doksorubisin ilacının, sürekli ve uzun süreli kemoterapötik etkilerini araştırmayı amaçlamışlardır. Mikrokürelerin boyut dağılımının ilaç salımına etkisi in-vivo ve in-vitro olarak fareler üzerinde değerlendirmişlerdir. İn-vivo çalışması ile DOX–PLGA mikroküreleri doğrudan fare karaciğerine enjekte edilmiştir. 3 ,7, 14, 28 ve 42 gün sonraki DOX seviyeleri değerlendirmişlerdir. Elde edilen verilerle 28 gün boyunca DOX–PLGA mikrokürelerinin sürekli yüksek oranlarda DOX saldıgı görülmüştür. Biyolojik olarak parçalanabilen mikroküreler sürekli olarak yüksek DOX konsantrasyonları sağlar, böylece potansiyel olarak lokal tümör kontrolünü mümkün kılar ve sistemik toksisiteyi ve yan etkileri en aza indirir. Şekil 2.10’da DOX–PLGA mikrokülerin elde edilmesi ve uygulanması verilmiştir.



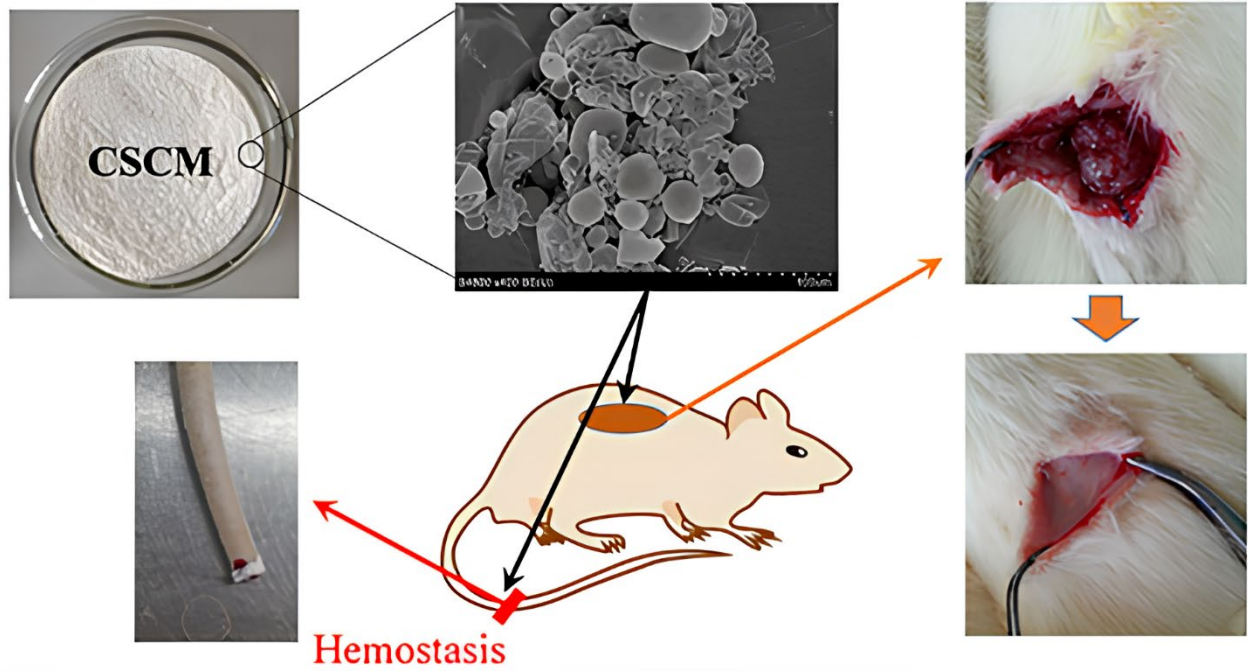
Şekil 2.10. DOX-PLGA MS'lerin üretim süreci ve DOX-PLGA mikrokürelerin karaciğerin sol lateral lobuna enjeksiyonu (Hsu vd.,2020).

2.4.1.2. Kanamayı durdurmada kullanımı

Travmatik yaralanma sonrası saha uygulamalarında kanamayı durdurmak önemlidir çünkü kontrolsüz kanama askeri ve sivil tıpta hala ana ölüm nedenidir. Askeri ölümlerin neredeyse %50'si, önlenemez savaş alanı kayıplarının %90'ı ve hastane öncesi ölümlerin %33-56'sı kan kaybindan kaynaklanmaktadır. Kanamaya bağlı ölümlerin önüne geçmek için hemostatik malzemeler geliştirilmiştir. Üretilen malzemenin tek bir özellik baz alınarak hazırlanması doğru değildir. Çünkü oluşacak yara; bölge, şekil, boyut itibarıyla farklılık göstermektedir. Hemostasin (kan durdurmaya) işlevini yerine getirebilmesi için çok fonksiyonel bir yapıda olması gerekir. Aynı anda kendinide çevresel faktörlerden (sıcaklık, nem, basınç) koruyabilmelidir. Esnek, biyolojik olarak parçalanabilir ve biyo uyumlu olmalıdır. Tüm bu özellikleri bir malzeme tek başına karşılayamaz. Birden fazla malzemeden bir kompleks oluşturarak böyle yapılar elde edilebilir. Mikroküreler bu alandaki boşluğu doldurmak için büyük adaylardır (Jin vd., 2018).

Jin vd. (2020) yaptıkları çalışmada hemostasa yönelik biyo uyumlu mikroküreler üretmişlerdir. Karboksimetil, kitason, sodyum aljinat ve kolajen (CSCM) kullanarak kompozit mikroküreler tasarlamışlardır. Sodyum aljinat ile çapraz bağlanarak gözenekli yapı oluşumunu sağlamışlardır. Kürelerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Canlı ile uyumluluğu farklı deneylerle ölçmüşlerdir (Şekil 2.11). Hemostatik etki sıçan kuyruğu amputasyon modeli kullanılarak

değerlendirilmiştir. Bu modelde farenin kuyruğu kesilerek (amputasyon) gazlı bez ile CSCM nin kan durdurma davranışları test edilmiştir. CSCM grubunun pıhtılaşma süresinin, gazlı beze göre daha kısa olduğu görülmüştür. CSCM'nin hemostatik yeteneğini daha iyi değerlendirmek için, sıçanlarda da sırt yırtığı modeli kullanarak yara iyileşmesi araştırılmıştır. CSCM, test grubunda farelerin deri kesilmelerine yara kapatma malzemesi olarak ve normal kontrol grubuna standart gazlı bez uygulanmıştır. Yara oluştuktan sonra az miktarda kanama görülmüştür. CSCM, sızıntıyı ve kanı emmiş ve yara üzerinde koruyucu bir film oluşturduğu gözlenmiştir. Koruyucu film, ameliyatın ikinci gününden sonra büzülmüş ve yara iyileşmiştir. Bu da CSCM'nin farklı zaman dilimlerinde yara iyileşme sürecindeki yüksek verimliliğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre ürettikleri kompozit mikrokürenin diğer geleneksel yollarla üretilen hemostatlarla göre daha fazla kan emdiğini görmüşlerdir. Yaptıkları çeşitli tahlillerle üretilen mikrokürelerin hem kanamayı durdurabildiği, hem pıhtılaşmayı sağladığı hem de yaranın iyileşme sürecini hızlandırdığını belirtmişlerdir. Zamanla CSCM'nin canlı dokusuna zarar vermeden in-vivo olarak bozulup vücuttan uzaklaştığı bildirilmiştir.

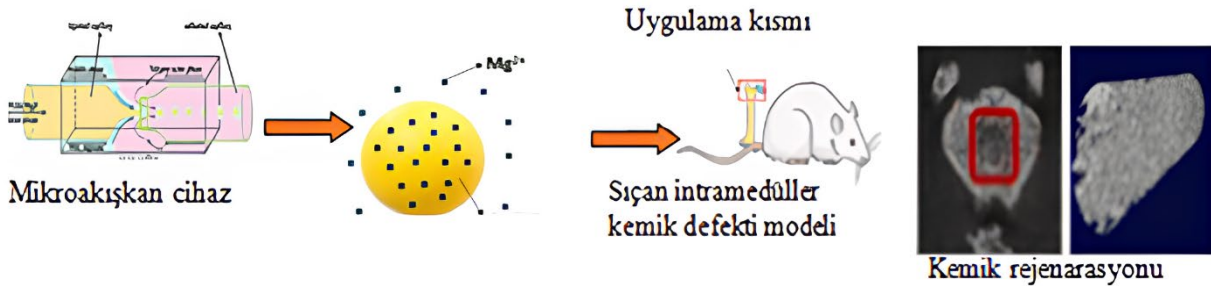


Şekil 2.11. Hemostaz uygulamasının gösterimi (Jin vd., 2018).

2.4.1.3. Kemik onarımında kullanımı

Mikroküreler, son yıllarda kemik rejenerasyonu alanında önemli bir potansiyele sahip olarak dikkat çekmektedirler. Bu küçük boyuttaki küreler, genellikle biyomalzemelerden yapılarak içlerine çeşitli biyolojik ajanlar veya hücreler yerleştirilmektedir. Kemik rejenerasyonunda kullanıldıklarında, mikrokürelerin özellikleri ve içerdikleri ajanlar sayesinde kemik dokusunun onarımı ve yenilenmesi süreçlerine olumlu katkılar sağladıkları gözlenmiştir. Büyüme faktörleri veya biyoaktif bileşenler gibi faktörlerin kontrolü altında kemik hücrelerinin çoğalması ve farklılaşması beklenmektedir. Ayrıca, mikrokürelerin biyolojik olarak uygun yapıları, uygulandıkları bölgede uzun süre stabil kalabilmelerini ve kontrollü bir şekilde aktif madde salınımı yapabilmelerini sağlar. Bu özellikler sayesinde, mikrokürelerin kemik rejenerasyonunda ilaç taşıyıcı sistemlerden, doku mühendisliği uygulamalarına kadar geniş bir yelpazede kullanım potansiyeli bulunmaktadır.

Lin vd. (2018) mikroakışkan ve emülsiyon tekniklerini kullanarak PLGA/MgO mikroküreler sentezlemişlerdir. İlk olarak PLGA granülleri bir diklorometan (DCM) çözeltisinde (%10 w/v) çözündürülmüştür. Daha sonra, MgO nano parçacıkları PLGA çözeltisine eklenmiş (PLGA: MgOw:w = 1:0,2), bu iç faz (yağ fazı) ve saf suda çözülen %3 (w/v) PVA dış faz (su fazı) olarak tanımlanmıştır. Üretim sırasında, PLGA/MgO iç fazı birinci kanaldan akarken, PVA dış fazı ikinci kanaldan akarak, ortak kanalda bir PLGA/MgO yağ/su tek emülsiyon damlacığı oluşturulmuştur. Elde edilen PLGA/MgO mikroküreler saf su ile yıkanmış ve liyofilize edilmişler. PLGA mikroküreleri aynı yöntemle üretilmiş ve kontrol görevi görmüşlerdir. İki farklı hayvan modeli kullanılarak magnezyum (Mg) iyonları içeren ve Mg yüklemesi olmayan mikroküreler enjekte edilmiştir. Enjeksiyonlardan sonraki iki hafta içinde, ilk grupta daha hızlı kemik rejenerasyon oranları gözlemlenmiştir. Ayrıca PLGA/MgO-aljinat çekirdek-kabuk mikroküreleri ameliyattan 8 hafta sonra sıçan modelindeki kemik kusuruna enjekte edildiğinde, iyi mineralize bir yapıya sahip büyük miktarda yeni oluşmuş kemik dokusu (%75 kemik hacmi) gözlemlenmiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Kemik rejenerasyonu için PLGA/MgO mikrokürelerin üretim ve uygulanmasının gösterimi (Lin vd., 2018).

2.4.2. Mikrokürelerin enerji alanında uygulamaları

Nüfustaki hızlı artış ve buna bağlı olarak enerji ihtiyacının karşılanmasına yönelik olarak petrol, doğalgaz, kömür gibi enerji kaynaklarının tüketimi artmıştır. Bu tüketim beraberinde küresel iklim değişikliklerine, ekolojik çevre sorunlarına ve insan hayatını tehlikeye atan birçok sorunun ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu etkileri en aza indirmek için yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talep artmıştır. Geçtiğimiz on yılda yenilenebilir enerji kaynakları, enerji ve çevre alanındaki ciddi sorunları büyük ölçüde azaltmıştır (Yang vd.,2011; Xie vd.,2021). Ancak yenilenebilir enerjinin, bölgesel dağılımı ve sürekliliğinden dolayı doğrudan kullanılamazlar. Bu nedenle batarya, süperkapasitör ve yakıt pilleri gibi enerji depolama araçlarının geliştirilmesi önem arz eder.

Mikrokürelerin enerji alanında kullanımının avantajları aşağıda sıralanmıştır.

- 1) Yüksek spesifik yüzey alanına sahip benzersiz içi boş yapı, gerçek kapasitif süreçte daha erişilebilir faradik reaktif alanlar ve daha yüksek enerji yoğunluğu sağlar.
- 2) Gözenekli yapıya sahip kabuklar ve komşu kabuklar arasındaki geniş boş alan, elektrolitin nüfuz etmesini ve elektrolitin dahili aktif yüzeye erişilebilirliğini kolaylaştırır, elektron/iyon difüzyon uzunluğunu kısaltır ve böylece yüksek hız kapasitesi ve güç yoğunluğu elde edilir.
- 3) Farklı katmanlara sahip mikroküreler birbirleri tarafından desteklenir. Dış katman, iç katmanı elektrokimyasal çözünmeden korur, bu da elektrotların yapısal ve elektrokimyasal stabilitelerine yol açar ve böylece çevrim performansı iyileştirilir (Yang vd., 2014).

Enerji alanında kullanımı bu tezin temel araştırma konularından biridir. Bu nedenle daha geniş bilgi ve literatür özeti kısmı 2.6' da sunulmuştur.

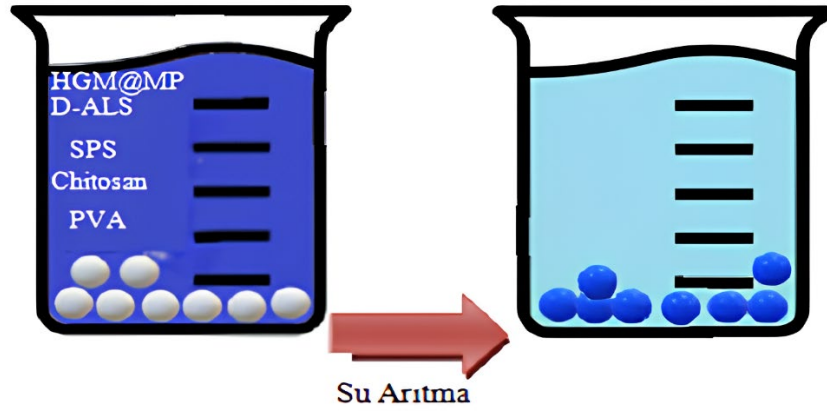
2.4.3. Sensör uygulaması

Rao vd. (2012) mikroakışkan tekniği ile çinko oksit mezogözenekli ve içi boş mikroküreler sentezlemişlerdir. Elde edilen mikrokürelerin yüzey alanı $28,5\text{m}^2/\text{g}$ ve gözenek boyutu 10 nm olarak ölçülmüştür. Üretilen ZnO mikrokürelerin içi boş yapısı ve mezogözeneklikleri gaz duyarlılığını artırmıştır. Sensör malzemesi olarak kullanıldıklarında, çok düşük yoğunluklarda bile etanol ve aseton tespit edebildiği belirlenmiştir.

2.4.4. Mikrokürelerin adsorban malzemesi olarak kullanımı

Atom iyon veya moleküllerin bir katı yüzeyine tutunmasına abdsorpsiyon denir. Bu katıya adsorban, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorbent denir. Tekstilde kullanılan ağır boyalar, suda bulunan ağır metaller, yağ atıkları vb. çevre ve insan sağlığı için tehlike arz etmektedir. İnsan sağlığı

tehdit eden bu malzemelerin tutulması ve uzaklaştırılması gerekir. Mikroküreler, su ve hava arıtımı, katalizör taşıyıcısı olarak kullanımı, gıda teknolojisi, kimyasal analiz ve biyoteknoloji gibi birçok alanda adsorpsiyon uygulamaları için idealdir. Örneğin, su arıtımında kirleticilerin giderilmesi için kullanılabilirler (Şekil 2.13). Yüzey kimyasalları ve iç yapıları, spesifik adsorpsiyon özelliklerini sağlamak üzere fonksiyonelleştirilebilir. Uzaklaştırılmak istenen malzeme üretilen kapsülün içinde tutulabilir veya bu yüzeye yapışarak uzaklaştırılabilir. Polimer mikroküreler, diğer malzemeler için ağ veya koruma sağlayarak adsorbanların stabilitesini ve mekanik özelliklerini geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesini de arttırabilir. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyon veya polimerizasyon gibi çeşitli modifikasyonlar uygulanır.



Şekil 2.13. Mikrokürelerin su arıtma sisteminde adsorban olarak kullanımının şematik gösterimi (Lee vd., 2022).

Grafen oksit, sodyum silikat, polimerik reçine gibi çeşitli sentetik polimerler ve lignin, selüloz veya kitosan gibi doğal polimerler mikrokürelerin adsorban olarak hazırlanmasında sıklıkla kullanılır (Zhang vd., 2011). Çeşitli polimer mikrokürelerin adsorpsiyona yönelik bazı kullanımlarının örnekleri Tablo 2.2’de özetlenmiştir.

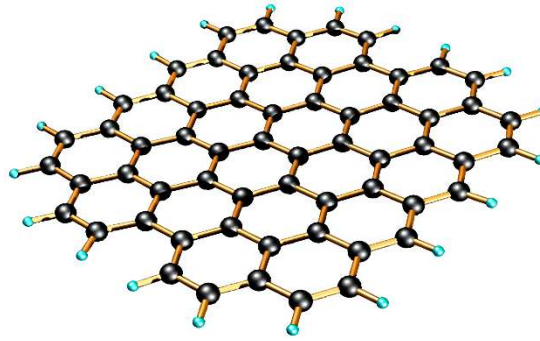
Tablo 2.2. Çeşitli polimelerle hazırlanan mikrokürelerin malzeme absorpsiyon performansları (Lee vd. 2022).

Polimer	Adsorban	Adsorbe edilen malzeme miktarı
Sodyum silikat	Pb(II)	629,21 mg/g
β -CD-GO aerojel	MB	439 mg/g
	RhB	388 mg/g
	AR87	234 mg/g
	MO boya ları	167 mg/g
	2,4-DCP	17 mg/g
	PRO	49 mg/g
	EO	19 mg/g
PAM, MBA, çam poleni	4BPA	38 mg/g
	MB	668.96
Lignin	MV boyası	749.69 mg/g
	Lignin ekstraksiyon verimliliği	21.62 g/L
CMC-Al@PEI-1.75	MB boyası	235 mg/g
CS	Cr(VI)	945.2 mg/g
kitosanla aktifleştirilmiş karbon kompozit	MO boyası	35.64 mg/g

2.5. Grafen ve Grafen Benzeri Yapılar

Bu tezin asıl amacı grafen/grafen benzeri içi boş mikroküreleri elde etmektir. Bu nedenle bu kısımda grafen/grafen benzeri yapılar hakkında bilgi verilmiştir.

Karbon atomlarının iki boyutlu bal peteği şeklinde tek bir katman halinde oluşturdukları yapıya grafen denir. Şekil 2.14’de grafenin yapısı verilmiştir. 2004 yılında Geim ve Konstantin Novoselov bant kullanarak grafitten ince tabakalar şeklinde grafeni elde etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma ile 2010 Nobel Fizik Ödülü’nü kazanmışlardır ve bilim dünyasında yeni bir kapı açmışlardır (Hutapea vd.,2025).



Şekil 2.14. Grafenin yapısı (Hutapea vd.,2025).

Grafen elektriksel, termal ve mekanik özellikleri ile dikkat çekmektedir. Çelikten 200 kat sert bir yapıya sahip olmasına rağmen son derece esnek ve hafif bir malzemedir. Yapısındaki elektronların çok hızlı hareket etmesi sonucu yüksek bir elektriksel iletkenlik göstermektedir. Isı iletkenliği (oda sıcaklığında 5.000 W/mK) yüksektir. Genellikle şeffaf bir yapıya sahiptir. Işığa karşı %97,7 geçirgenlik sağlar. Tabakaların üst üste gelmesi sonucu geçirgenliği azalıp koyu bir renk alabilir. Karbon atomları arasındaki kuvvetli bağlar yüksek mekanik dayanıklılık kazandırır. Tüm bu özelliklerinin yanında yüksek yüzey alanı (2,630 m²/g), biyouyumluluk ve kimyasal kararlılık göstermektedir (Bahri vd., 2023; Madurani vd.,2020).

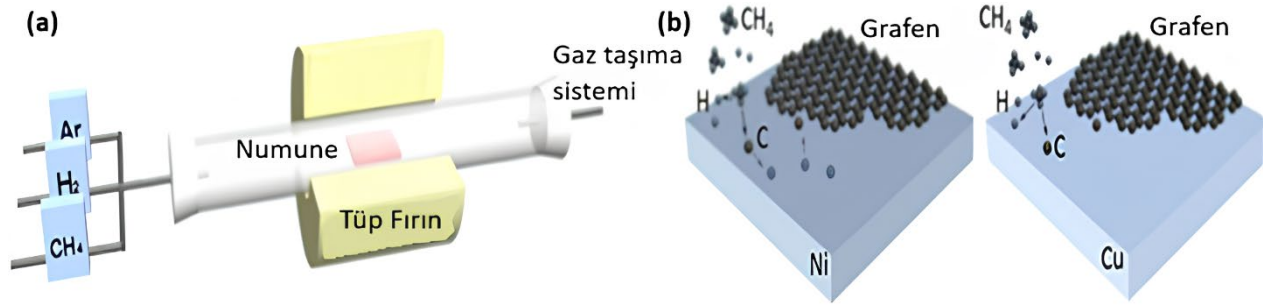
Grafen oksit (GO), grafenin büyük ölçekli üretimi ve ticarileştirilmesi sürecinde elde edilen en dikkat çekici türevlerinden biri olarak öne çıkmaktadır. GO, grafitin oksidasyon ve eksfoliasyon işlemlerinin karıştırma eşliğinde çözelti ortamında gerçekleştirilmesiyle nispeten kolay bir şekilde sentezlenebilmektedir. Yapısal olarak, karbon atomlarının altıgen bir kafes düzeni içerisinde yer aldığı iki boyutlu (2B) kristal bir malzeme olup, yüzeyinde hidroksil, epoksi ve karboksil gibi çeşitli oksijen içeren fonksiyonel gruplar barındırmaktadır. GO'nun elektronik yapısı, sp² hibritleşmesine sahip karbon bölgeleri ile birlikte π - π orbital etkileşimleri tarafından belirlenmekte olup, bu özellikler malzemenin kimyasal reaktivitesini ve farklı uygulama alanlarına uyarlanabilirliğini önemli ölçüde artırmaktadır. GO indirgenme işlemleri ile rGO'ya dönüştürülebilir (Magne vd.,2022).

2.5.1. Grafen ve grafen benzeri malzemelerin sentezinde kullanılan yöntemler

2.5.1.1. CVD yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) gaz fazındaki öncüllerin kimyasal reaksiyonlarla ayrışarak alt tabaka üzerinde istenilen malzemenin ince film halinde biriktirilmesidir (Saeed vd., 2020). Genel olarak CVD cihazı Şekil 2.15'de gösterildiği gibi tüp fırın, gaz akışı, gaz tahliye sistemi ve alt tabakadan oluşur. CVD yöntemi tek veya çok katmanlı grafen üretmek için de tercih edilen bir yöntemdir (Madurani vd.,2020). Grafen sentez sürecinde karbon molekülleri bakır alt tabaka yüzeyine çarptırılır. Bu moleküller yüzeye adsorplanabilir, gaz fazına geri saçılabilir ya da doğrudan bir sonraki aşamaya ilerler. İkinci aşamada, karbon öncül moleküller kısmen hidrojen kaybeder veya karbon dışı elementleri uzaklaştırır ve böylece aktif karbon türleri oluşturur. Üçüncü aşamada ise bu aktif türler birleşir, çekirdeklenir ve metal alt tabaka üzerinde grafen tabakaları oluşur. Bu grafen tabakaları, yüzeyi tamamen kaplayana kadar genişlemeye devam eder (Kairi vd., 2018). Sentez sırasında sıcaklık, alt tabaka ve gaz akış hızı üretilen grafenin yapısını etkiler. Kullanılan birçok parametrenin birbirine bağlı olması nedeniyle oluşacak olan

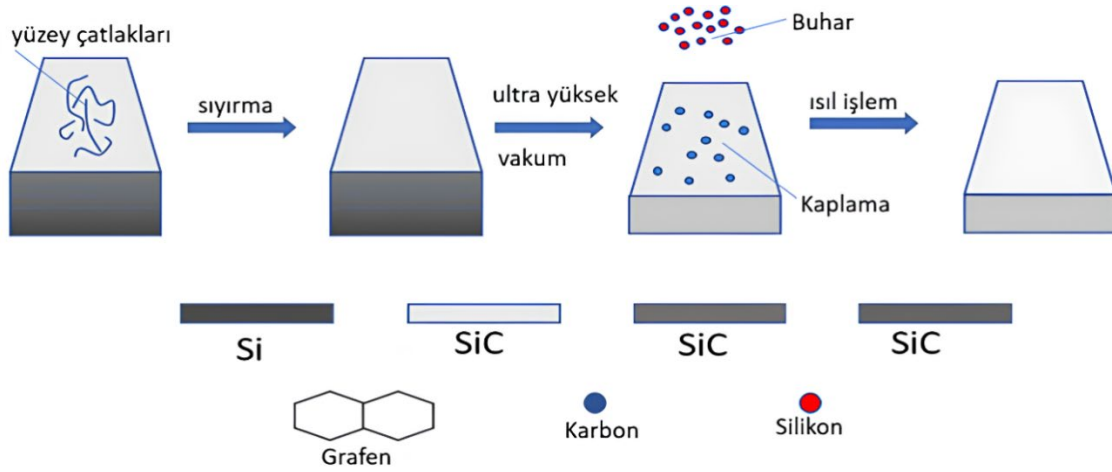
grafenin özelliklerini optimize etmek çok zordur. Yüksek enerji tüketimi ve ekipman maliyetinden dolayı diğer sentez yöntemlerine göre daha pahalı bir yöntemdir.



Şekil 2.15. CVD yöntemi ile grafen üretiminin şematik gösterimi (Madurani vd.,2020).

2.5.1.2. Epitaksiyel büyüme

Epitaksiyel büyüme, tek kristal bir filmin alt tabaka üzerinde büyütülmesi sürecidir. Bu yöntemde tek kristalli silisyum karbür (SiC) alt tabaka olarak kullanıldığında yüksek kaliteli grafen üretilebilir. Şekil 2.16’da SiC alt tabanlar üzerinde grafen üretimi verilmiştir (Verma vd., 2023).

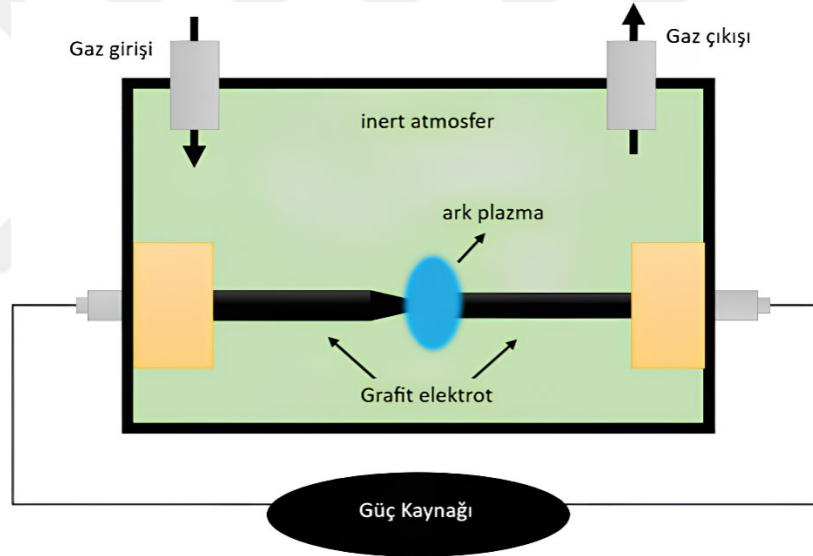


Şekil 2.16. SiC taban üzerinde grafen üretimi (Verma vd., 2023).

Bu yöntem kullanılarak yüksek sıcaklıklarda (1000° C’nin üzerinde) ve ultra vakum ortamında SiC kristallerinin termal ayrışmasıyla grafen tabakalarının büyütülmesi gerçekleştirilebilir. Uygulanan sıcaklık sonucunda SiC, bileşenleri olan karbon ve silisyuma ayrışır. Silisyumlar yüzeyden buharlaşırken karbon atomları grafen tabakalarının oluşmasını sağlar. Silisyumun yüksek maliyeti ve yüksek sıcaklık ortamında ayrışması nedeniyle kullanımı sınırlıdır (Edward vd., 2023).

2.5.1.3. Ark boşalması

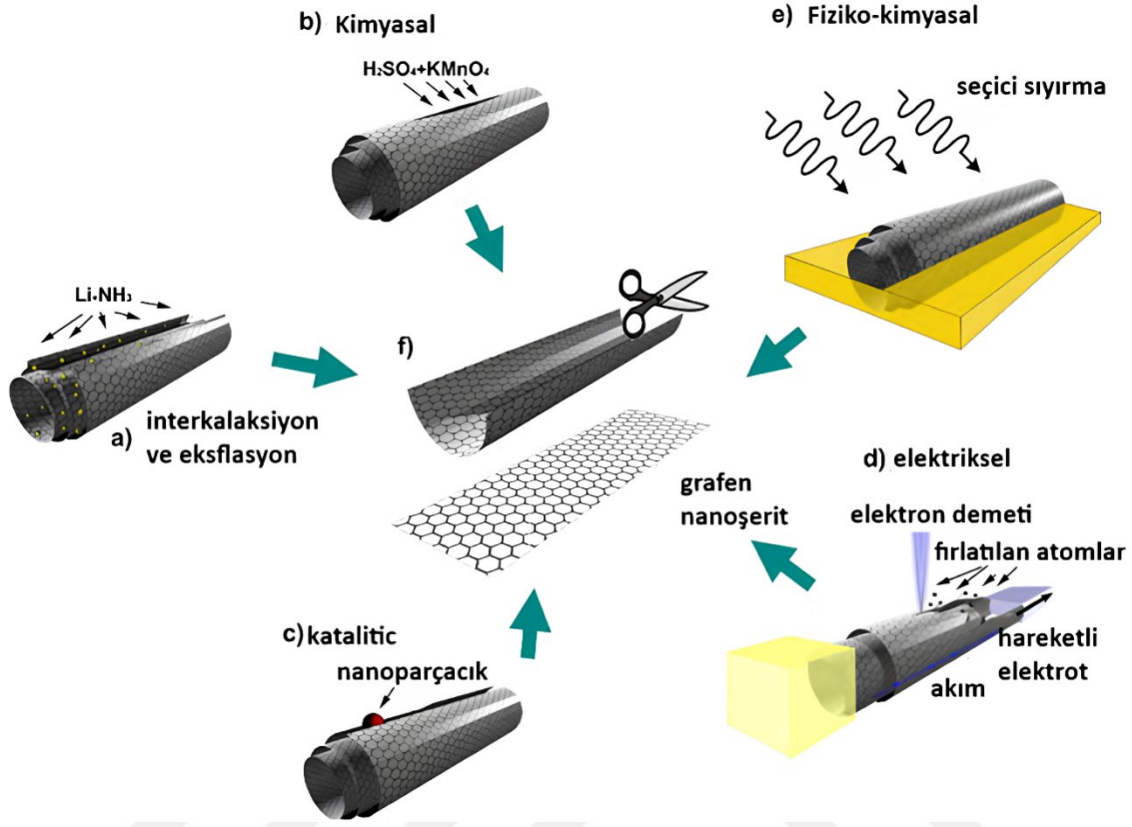
Bu yöntem, iki grafit elektrot arasındaki dar bir mesafeye belirli bir potansiyel fark uygulanması ve sistemin çelik bir hazne içerisinde inert bir atmosferde (genellikle Ar veya He) düşük basınç altında tutulmasıyla gerçekleştirilir (Porto vd.,2019). Ark desanj yönteminde, elektrotlar birbiri ile temas ettirilerek üzerlerinden doğru veya alternatif akım geçirilir (Şekil 2.17). Bunun sonucunda plazma oluşur ve anot buharlaşır. Grafen, oluşan plazma içerisinde sentezlenir ve cihazın iç yüzeyinde siyah is tabakası halinde çöker. Yöntemin kolay ve ucuz olmasının yanında kontrolsüzlük ve oluşan malzemenin boyutunun büyük olması gibi dezavantajları vardır. Ayrıca büyük ölçekli grafen üretiminde yoğun enerji kullanımı ve sentez sürecinin yüksek hassasiyet gerektirmesi yöntemin kullanımını sınırlandırabilir (Kumar vd., 2021).



Şekil 2.17. Ark boşalma cihazının şematik gösterimi (Porto vd.,2019).

2.5.1.4. Karbon nanotüplerden grafen yapıların sentezi

Karbon nanotüplerin (CNT) açılması, silindirik karbon yapıların kesilerek tek, çift veya çok katmanlı grafen yapılarına dönüştürülmesi işlemidir. Bu işlem eksen boyunca C-C bağlarının kırılması için çok yüksek gerinim hızları (10^6 – 10^8 /s) gerektirir. Hem tek duvarlı hemde çok duvarlı CNT'ler için uygulanabilir ve farklı katmanlarda grafen üretimi sağlar (Lee vd., 2019). Şekil 2.18'de gösterildiği gibi CNT'lerden grafen ve türevlerini üretmek için kimyasal aşındırma, plazma aşındırma, eksfoliasyon, elektriksel ve metal destekli katalitik kesme yöntemleri kullanılmaktadır. CNT'lerin kimyasal olarak açılması için, H_2SO_4 ile kimyasal işlem başlatılmakta ve bunu eksenel yöndeki C-C bağlarının kırılmasını sağlayan $KMnO_4$ oksidasyonu izlemektedir.



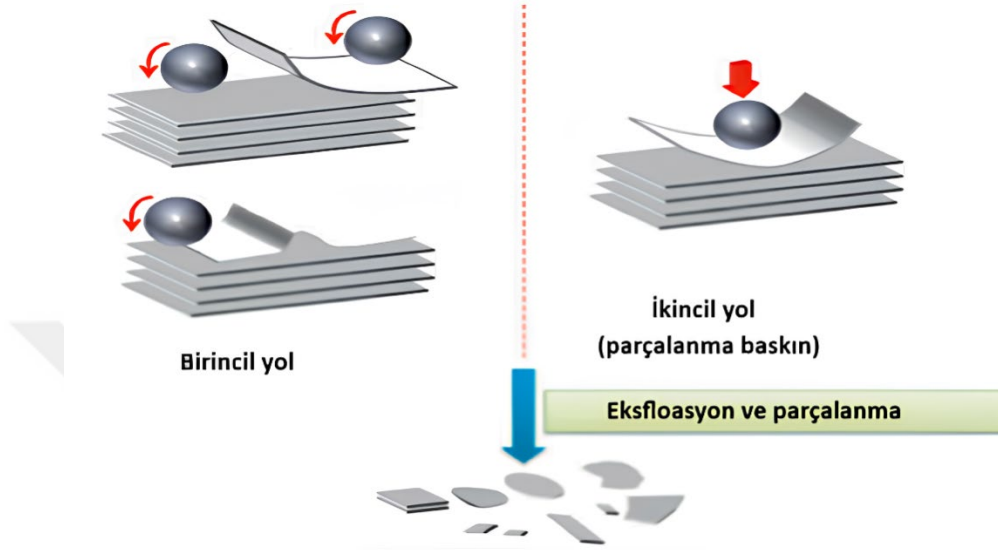
Şekil 2.18. Karbon nanotüpler kullanarak grafen sentezinin şematik gösterimi (Edward vd.,2023).

Plazma aşındırmada, CNT, polimetil metakrilat (PMMA) gibi bir polimer filme gömülür ve PMMA/CNT matrisi, argon (Ar) bazlı plazmaya maruz bırakılmadan önce KOH'da soyulur. Bu, CNT'nin C-C bağının boyuna kırılmasına yol açar. Bu yöntemle, pürüzsüz kenarlara ve dar boyut dağılımlarına (10-20 nm) sahip grafen üretebilir. Eksfoliasyon, karbon yapısına lityum ve amonyak ekleyerek CNT'nin açılması için alternatif bir yöntem sunmaktadır. CNT'nin silindirik yapısına dışarıdan dahil olan kimyasal türlerin moleküllerinin neden olduğu güçlü gerilim, iç tüp duvarını kırarak grafen katmanları oluşturur (Edward vd.,2023; Lee vd., 2019).

2.5.1.5. Bilyalı öğütme

Bilyalı öğütme, mineral tozu elde etme ve cevherin boyutlandırılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Şekil 2.19). Ayrıca son yıllarda oda sıcaklığında nanoboyutlu parçacık üretimi için tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir (Olatomiwa vd., 2022). Yüksek kaliteli grafen üretmek için yığın halinde bulunan grafitin yapısındaki van der Waals etkileşimlerini kırarak ince tabakalı grafen oluşmasını sağlar. Yüksek hızlı yörüngesel hareketin sağladığı kinetik enerji, grafit yapı içerisinde bağ kopmasını

kolaylaştırırken, aynı zamanda fonksiyonel grupları GO nanotabakalarının kenarlarına ve taban düzlemlerine yerleştirir (Agrawal, 2025).

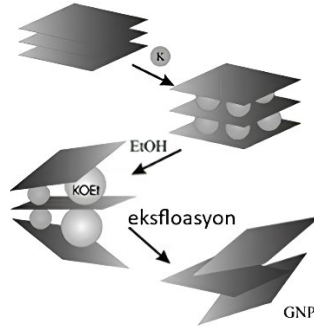


Şekil 2.19. Bilyalı öğütme ile grafen üretiminin şematik gösterimi (Edward vd.,2023).

Yaş ve kuru olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Bu yöntem kullanılarak grafenin fonksiyonleştirilmesi sağlanabilir. Bilyalı öğütme yöntemi ile üretilen grafenin niteliği öğütme ortam koşullarına, öğütme süresine, hız ve grafitin başlangıç boyutuna bağlı olarak değişebilir. İşlem süresinin uzunluğu yöntemin kullanımını kısıtlamaktadır (Nair vd.,2022;Olatomiwa vd.,2022).

2.5.1.6. Kimyasal pul pul dökme

Kimyasal pul pul dökme yöntemi, tek katmanlı grafen elde etmek için kullanılan bir yöntemdir (Şekil 2.20). Bu süreçte grafit-grafen ara katmanlı bileşiklerin oluşması için alkali metaller ile işleme tabi tutulur. Grafite eklenen alkali metaller, katmanlar arasındaki mesafeyi artırır. Böylece katmanlar arasındaki van der Waals bağları zayıflar. Ardından sıvı ortamda uygulanan sonikasyon işlemi ile tabakalar dağıtılarak tek katmanlı grafen elde edilir (Adetayo vd., 2019).

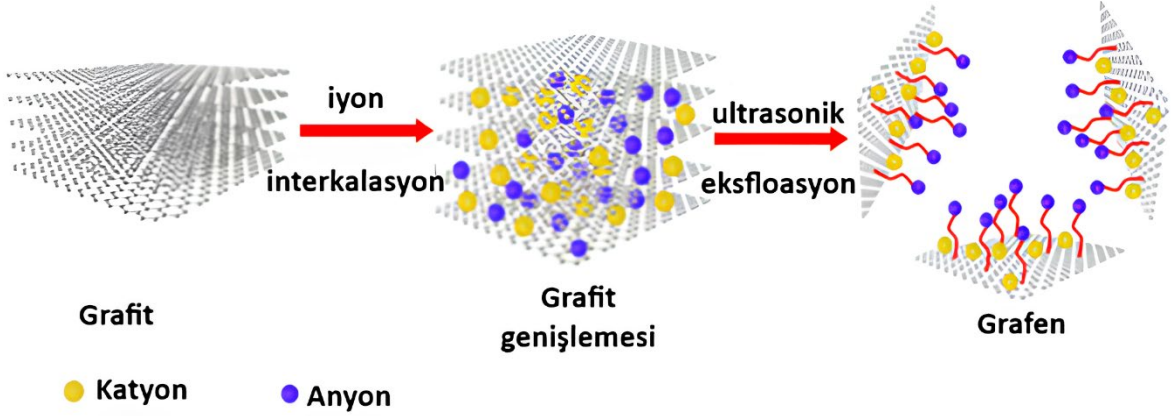


Şekil 2.20. Kimyasal pul pul dökmenin şematik gösterimi (Adetayo vd., 2019).

Kimyasal pul pul dökme işlemi; Brodie, Staudenmaier, Hofmann, Hummers ve Tour yöntemleri kullanılarak farklı şekillerde gerçekleştirilebilir. Bu yöntemlerde grafit, güçlü asitlerle (H_2SO_4 , H_3PO_4 veya dumanlı/konsantre HNO_3) reaksiyona sokulur. Daha sonra bazal ve kenar karbonların oksitlenmesi için $KClO_3$, $KMnO_4$ veya $NaNO_3$ gibi oksitleyiciler eklenir. Bu işlemler, grafit katmanlarının genişlemesini ve parçalanmasını sağlar (Kumar vd., 2019).

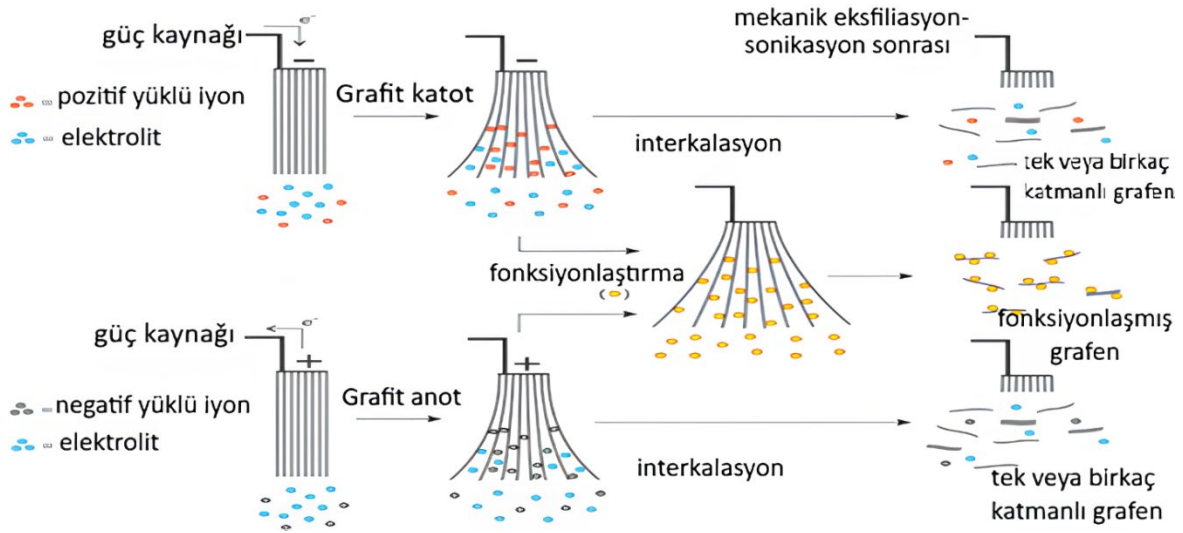
2.5.1.7. Elektrokimyasal eksfoliasyon

Elektrokimyasal eksfoliasyon, grafitten yüksek kaliteli grafen üretimi için hızlı, ölçeklenebilir ve çevre dostu bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntem, uygulanan voltaj ile grafit tabakalarına iyonların girmesini ve ardından tabakaların ayrılmasını sağlar. Bir grafitin elektrolit içerisine daldırılıp, belirli bir potansiyel uygulanarak grafit yapısına iyonların girmesi sonucu grafen levhalarının oluşması sürecidir. Sistem elektrotlar (anot, katot), elektrolit ve güç kaynağından oluşur. Anot olarak grafit, katot olarak platin veya grafit kullanılır. Bir elektrolit içerisine anot ve katot elektrotları aralarında belli bir mesafe olacak şekilde daldırılır. Anoda pozitif veya negatif voltaj uygulanır. Voltaj uygulandıktan sonra elektrolitteki iyonlar grafit yapısına girer ve gaz oluşturur. Oluşan gaz zayıf van der Waals etkileşimlerini bozar, grafitin katmanlara ayrılmasına neden olur (Madurani vd., 2020). Şekil 2.21’de elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ile grafen katmanlarına ayrışması verilmiştir.



Şekil 2.21. Elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ile grafen katmanlarına ayrışması (Madurani vd., 2020)

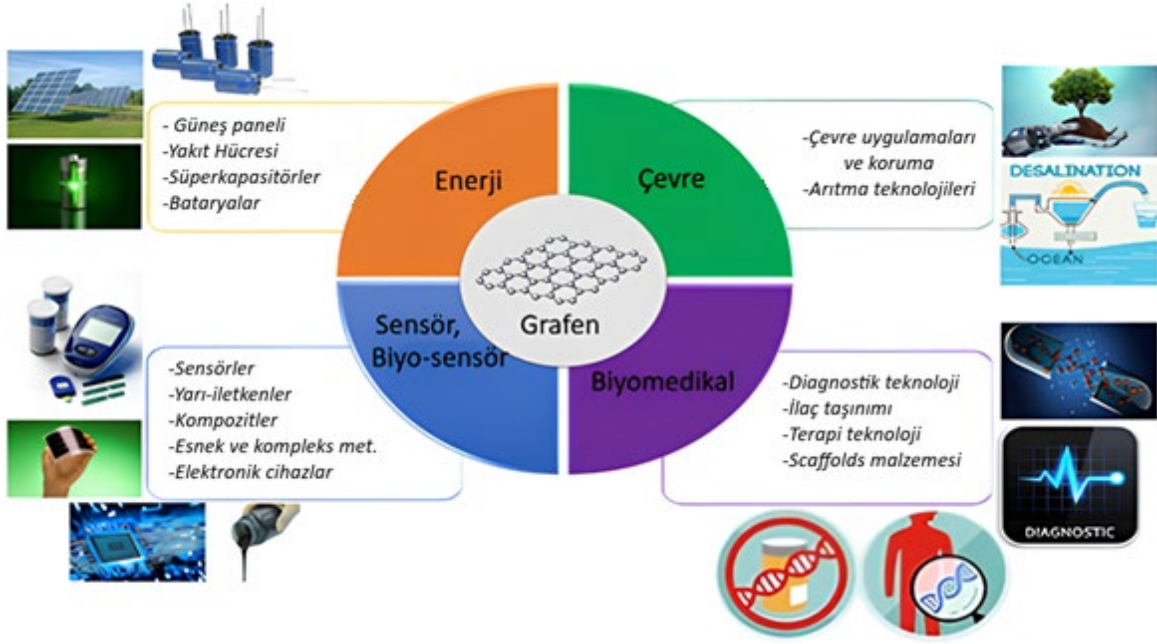
İşlem sırasında kullanılan grafit, elektrolit türü ve konsantrasyonu, uygulanan potansiyel oluşacak ürünün özelliklerini belirler. Buna bağlı olarak grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit yapılar oluşabilir. Ayrıca bu yöntem diğer grafen üretme yöntemlerine göre, kısa sürede verimli ürün, az toksite, düşük maliyet ve labaratuvar ortamında gerçekleştirilebilme avantajları sunar (Destiarti vd., 2023). Anoda uygulanan potansiyele bağlı olarak anodik ve katodik eksfoliasyon olarak ikiye ayrılır. Anodik eksfoliasyonda anoda pozitif bir potansiyel uygulanır. Anot üzerinde pozitif yük birikimi oluşur. Çözeltide ki anyonlar (SO_4^{2-} gibi) grafit anodun katmanları arasına girer. Katodik eksfoliasyonda ise anoda negatif bir potansiyel uygulanır. Çözeltide bulunan pozitif yüklü iyonlar (örneğin Li^+) grafit yapısına girerek pul pul dökülmeyi sağlarlar (Yu vd., 2015). Şekil 2.22’de anodik ve katodik eksfoliasyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.22 . Anodik ve katodik eksfoliasyon mekanizmasının şematik gösterimi (Yu vd., 2015).

2.5.2. Grafen içerikli malzemelerin uygulamala alanları

Grafen sahip olduğu mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı diğer geleneksel malzemelerden ayrılmaktadır. Yüksek yüzey alanı, elektriksel iletkenliği, esnekliği vb. özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Grafen elektronik cihazlarda esnek, hafif ve daha dayanıklı kompozit malzemelerin üretilmesi için avantaj sağlar. Ayrıca tıp ve çevre alanındaki çevre dostu uygulamaları bu alandaki malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır (Şekil 2.23). Grafen sadece günümüz ihtiyaçlarını karşılamakla kalmayıp geleceğin teknolojisine de yön verecek bir malzeme türüdür.

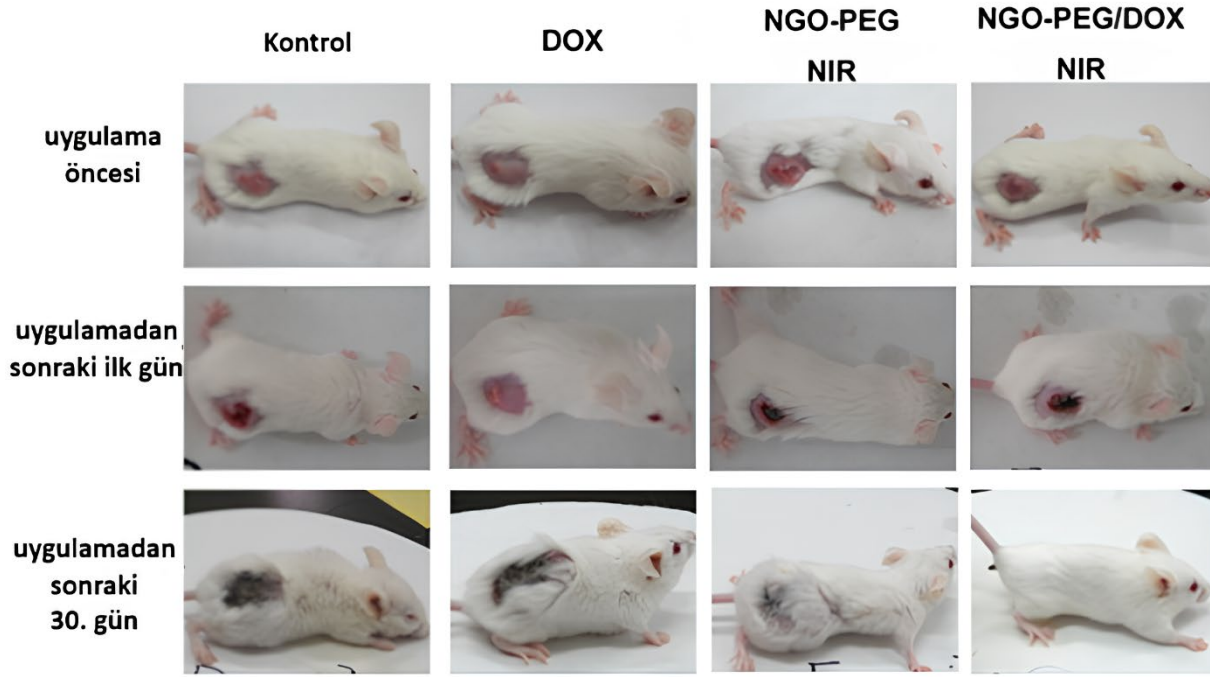


Şekil 2.23. Grafen içerikli uygulamala alanlarının şematik gösterimi.

Nano-grafen oksit (GO) nanometal kompozitler (özellikle nanoboyutta altın ve gümüş), kanser tedavisinde umut vadeden malzemeler olarak öne çıkmaktadır. Yüksek ilaç yükleme kapasiteleri, fototermal ve sinerjik etkileri nedeniyle, hedeflenmiş kemo-termal kanser tedavilerinde kullanılmaları büyük önem taşımaktadır.

Zhang vd. (2011) yaptıkları çalışmada nanoyapılı GO ile fototermal terapi ve kemoterapiyi kombine ederek tümörün hem in-vivo hem de in-vitro olarak yok edilmesini incelemişlerdir. Bu kapsamda kemoterapi ve fototermal terapiyi tek sistemde birleştirebilmek için doksorubisin (DOX) yüklü PEG-modifiye nanografen oksit (NGO-PEG-DOX) nanotaşıyıcı geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri bu kombine tedavi yöntemi, tekli olarak uygulanmalarına oranla daha yüksek terapötik etkinlik göstermiştir. Şekil 2.24’de gösterildiği gibi sadece DOX ile tedavi edilen farelerde tümör hacminde hızlı bir büyüme gözlenmiş; bu da

uygulanan DOX dozunun tümör hacmini azaltmak için yetersiz olduğunu göstermiştir. NGO-PEG ve 2 W/cm² NIR lazer ile 5 dakika süreyle tedavi edilen farelerde ise tümör hacmi ilk haftada azalmış, ancak tümör tekrar büyümeye başlamış ve 30 gün içinde DOX grubuna benzer bir boyuta ulaşmıştır; bu da tümör hücrelerinin eksik ablasyonu nedeniyle tümörlerin tekrarladığını düşündürmüştür. Öte yandan, NGO-PEG-DOX grubundaki beş fareden dördünde, NIR ışınlamasından 1 gün sonra tümörlerin tamamen yok edilmesi sağlanmış ve orijinal tümör bölgelerinde siyah izler kalmıştır.

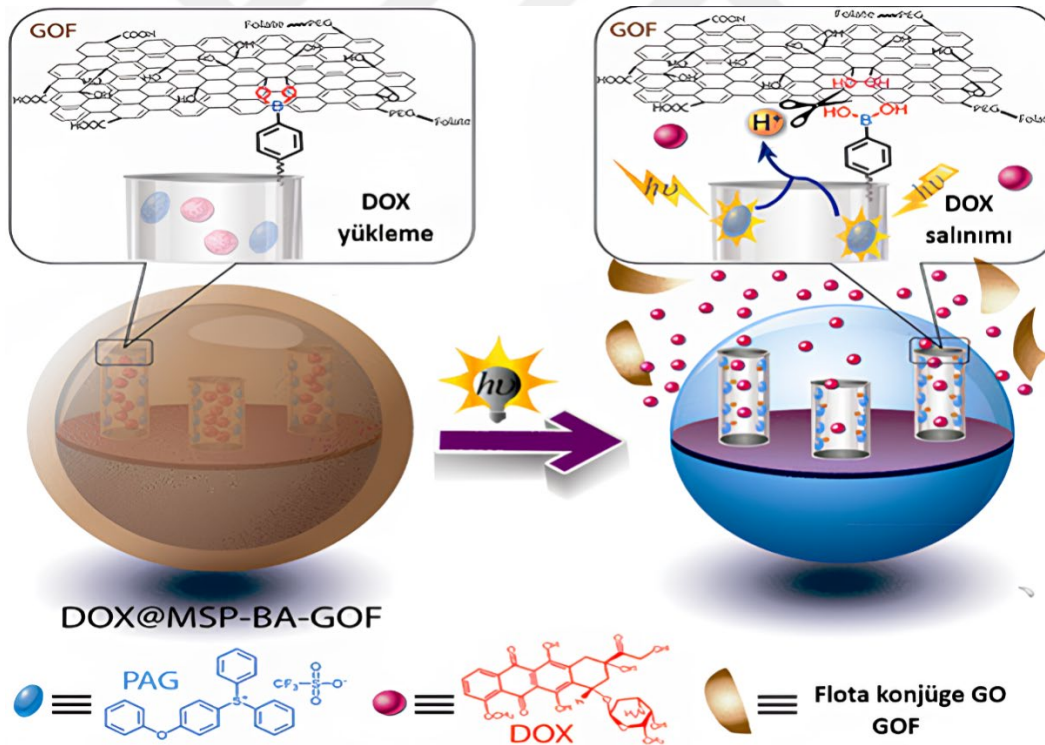


Şekil 2.24. DOX, NGO-PEG NIR, NGO-PEG/DOX NIR uygulanmış farelerin görselleri (Zhang vd., 2011).

Park vd. (2011) tarafından yapılan deney, grafen tabanlı nanomalzemelerin insan sinir kök hücreleri üzerindeki biyolojik etkilerini belgeleyen ilk deneydir. Deney, insan sinir kök hücrelerinin büyüme faktörü açısından zengin bir kültür ortamında iki boyutlu bir grafen film üzerinde kültürlendiğinde, kontrol grubuna kıyasla çok daha aktif bir şekilde farklılaştığını göstermiştir. Grafen yüzeyi, uzun süreli ve güçlü bir yapışma alanı oluşturarak insan sinir kök hücrelerinin glial hücre oluşumundan ziyade, nöronal hücre farklılaşmasını tercih etmesine neden olmuştur. Deney sonuçları, grafen bazlı malzemelerin sinir kök hücrelerinin farklılaşmasını yönlendirmede etkili olabileceğini göstermektedir.

Dinggen vd. (2014) uzaktan ışıkla kontrol edilebilen ilaç salınım sistemlerinin, sahip oldukları yüksek hedefe yönelik ve zamansal çözünürlükleri sayesinde biyolojik sistemlerin karmaşık yapılarının

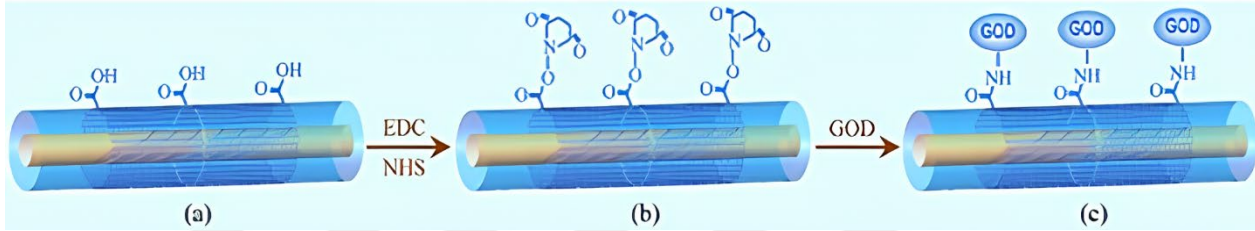
daha etkin biçimde ele alınmasına olanak tanıdığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında, fotoasitik üretici (PAG) bileşiğini grafen oksit kaplı mezogözenekli silika yapısına entegre ederek, fotoindüklenmiş pH değişimlerine dayalı yeni bir kontrollü salınım platformu geliştirmişlerdir. Bu sistemde PAG, borik asit ile fonksiyonleştirilmiş mezogözenekli silikanın gözenek duvarlarına güçlü fiziksel adsorpsiyon yoluyla immobilize edilmiş; ardından nanopartikül yüzeyi, asit dayanıklılığı yüksek boroester bağları aracılığıyla GO tabakasıyla kaplanarak nano kapılı bir yapı (MSP-BA-GO) oluşturulmuştur. UV ışığına maruz bırakıldığında PAG, ani bir pH sıçraması meydana getirerek boroester bağlarının parçalanmasına ve gözenek kapılarının açılmasına neden olmuştur. Ayrıca folik asit ile yüzey modifikasyonu yapılmış ve doksorubisin (DOX) ile yüklenmiş MSP-BA-GO yapısı, reseptör aracılı endozitoz mekanizması sayesinde seçici hücre içi alım göstermiş; uzaktan ışık uyarımı ile kontrollü DOX salınımı sağlanmıştır (Şekil 2.25). Yapılan bu çalışma ile kanser tedavisinde yenilikçi ve potansiyel olarak etkili bir uzaktan kumandalı ilaç taşıma sistemi ortaya konulmuştur.



Şekil 2.25. İlaç salınımının uzaktan ışıkla kontrolü için bir ilaç dağıtım sistemi olarak DOX@MSP-BA-GOF'un şematik gösterimi (Dinggen vd., 2014).

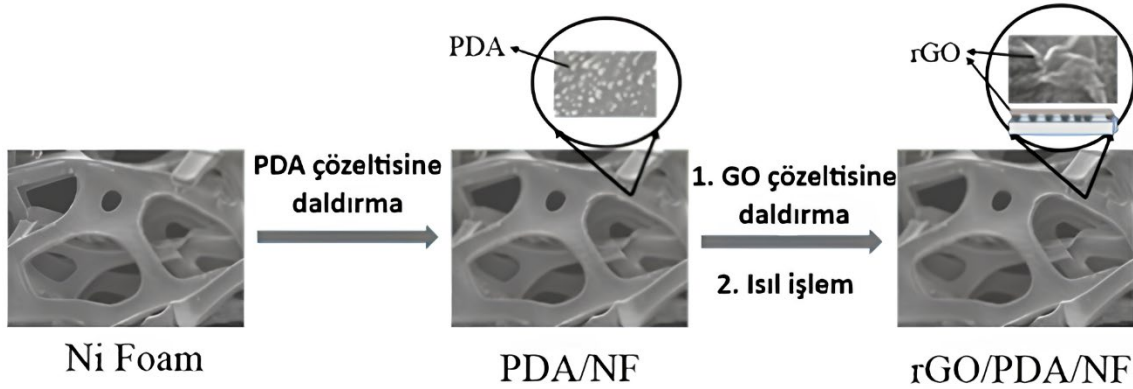
Jiang vd. (2018) glukoz tespitinde GO tabanlı fonksiyonelleştirilmiş eğik fiber ızgara yapısı kullanarak yenilikçi bir biyosensör geliştirmişlerdir. Çalışmada GO, glukoz oksidaz enziminin

immobilizasyonu için yüksek yüzey alanı ve güçlü bağlanma kapasitesi sayesinde kritik bir rol oynamıştır. Bu özellik, sensörün hem kararlılığını hem de hassasiyetini arttırmış; glukozun enzimatik oksidasyonu sonucu oluşan optik değişimlerin doğrudan ve güvenilir biçimde ölçülmesini sağlamıştır. Sonuç olarak, GO destekli bu sistem, diyabet tanı ve takibinde hızlı, düşük maliyetli ve yüksek performanslı bir biyosensör yaklaşımı sunmaktadır. Şekil 2.26'da EDC/NHS'nin çapraz bağlayıcı olarak kullanıldığı GO üzerine GOD bağlanmasının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.26. GO üzerine GOD bağlanmasının şematik gösterimi (Jiang vd., 2018).

Zheng vd. (2018) GO, polidopamin, nikel foamdan (rGO, PDA, NF) oluşan üç boyutlu kompozit bir elektrot geliştirmişlerdir. Kimyasal daldırma ve tavlama işlemi ile elektrodu üretmişlerdir. Öncelikle nikel foamu (NF) PDA çözeltisine daldırılıp yüzeyi işlevselleştirilmiştir. Ardından NF GO çözeltisine daldırılmış ve bunu tavlama işlemi izlemiştir (Şekil 2.27). Bu süreçte PDA'nın bağlayıcı özelliği ile GO NF yüzeyine kaplanmıştır ve tavlama işlemi ile GO indirgenmiştir.

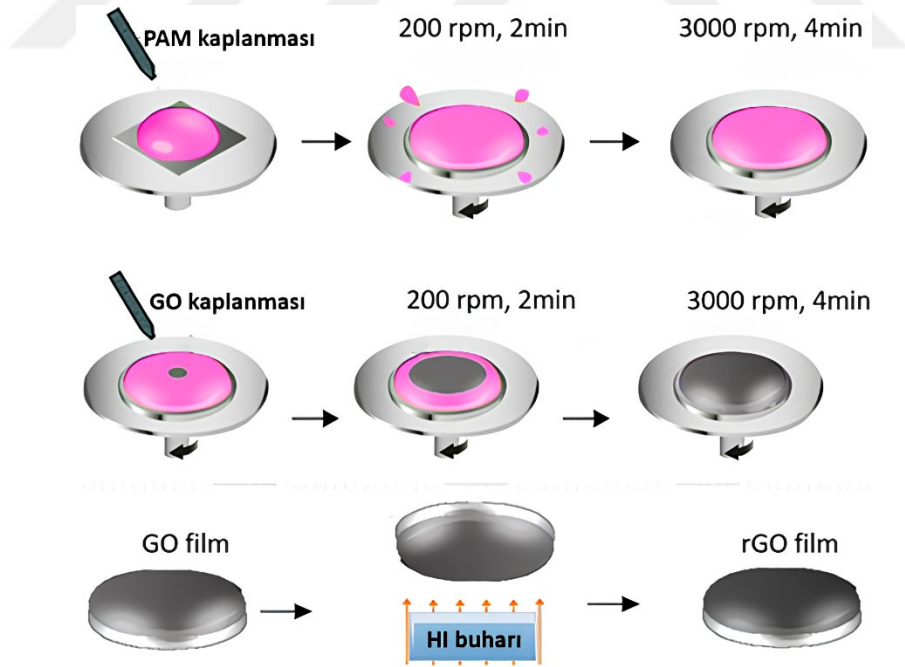


Şekil 2.27. Ni foama PDA ve rGO kaplamasının SEM görüntüleri (Zheng vd., 2018).

Elde edilen rGO/PDA/NF kompozit elektrot, doğrudan bir süperkapasitör elektrodu olarak kullanılmış ve 1 mol/L Na_2SO_4 elektroliti içerisinde 1 A/g akım yoğunluğunda 566,9 F/g gibi yüksek bir özgül kapasitansın yanı sıra, 172,7 Wh/kg maksimum enerji yoğunluğu ve 27,2 kW /kg güç yoğunluğu ile üstün elektrokimyasal performans sergilemiştir.

Li vd. (2024) zift matrisi içersine GO ve silikon nanoparçacıklarını gömerek grafen oksit/silikon/ zift karbon bazlı anot elektrodu geliştirmişlerdir. GO eklenmesi ile açıkta kalan yüzey alanı azatılmış ve hücresel iletkenlik artmıştır. Ayrıca, çoklu ara yüzeyler sayesinde Si nanoparçacıkların hacim değişimlerinin kontrol altına alındığını belirtmişlerdir. Böylece yapı sağlam kalmıştır. Elektrokimyasal test sonuçlarına göre üretilen anot 50 mA/g akım yoğunluğunda 820,8 mAh/g kapasite göstermiştir. Elektrot 2 A/g akımda 100 çevrim sonunda % 95 kapasitesini korumuştur. Bu sonuçlar Si/C anotlarının kullanılması için etkili bir yol göstermiştir.

Abdelkader vd. (2019) yaptıkları çalışmada, iki değerli iyonların (Ca^{+2} , Mg^{+2}) seçici giderimi için bir ön artıma membranı geliştirmişlerdir. Spin kaplama ve HI (hidrojen iyodür) ile indirgenme yoluyla PES ultrafiltrasyon membranı üzerine PAM ara katmanı yardımıyla rGO kaplanarak hibirit bir membran oluşturulmuştur. Şekil 2.28’de rGO/PAM-PES membranının üretimi verilmiştir. Bu membran deniz suyu uygulamalarında ticari NF270 membranına kıyasla daha yüksek iyon tutma performansı sergilemiştir. Ön arıtma adımının rGO membran kullanımıyla, sistemin en yüksek çalışma sıcaklığını 148°C’den, 166°C’ye yükselterek enerji verimliliğini artırma potansiyeli taşıdığı bildirilmiştir.



Şekil 2.28. rGO/PAM-PES membranının üretim aşamaları (Abdelkader vd., 2019).

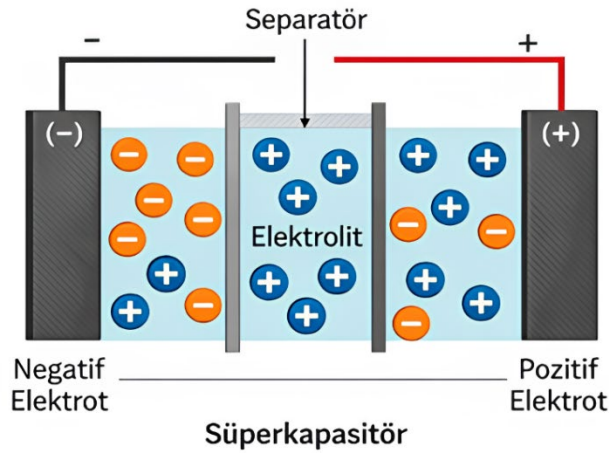
Lee vd. (2016) diyabetin yönetilmesi ve tedavisi için grafen tabanlı bir elektrokimyasal cihaz geliştirmişlerdir. Grafenin yüksek iletkenliği ve geniş aktif yüzeyi kullanılarak glikoz algılamaya uygun bir elektrot tasarlamışlardır. Ardından bu elektrot termoresponsif polimerden yapılmış mikroiğne ile

birleştirilmiştir. Glikoz hacmi elektrokimyasal ölçümlerle anlık takip edilmiştir. Sonuçlar, hem yüksek sıcaklıklarda glikoz bozulmalarının devam ettiğini hem de güvenilir takip ve eş zamanlı etkili ilaç salınımı yaptığını göstermiştir. Yaptıkları bu çalışma grafen tabanlı mikroigne entegre sistemlerinin diyabet yönetiminin hem izleme, hem de tedaviyi sağlayabilen akıllı biyomedikal cihazlar için güçlü bir potansiyel sunmuştur.

2.6. Süperkapasitörler

Bu tez kapsamında üretilen yapıların, enerji alanında kullanımı araştırılacağından burada, özellikle süperkapasitörler hakkında kurumsal bilgiler verilerek daha sonra mikrokürelerin superkapasitör elektrodu olarak kullanımına yönelik şimdiye kadar yapılmış çalışmalar sunulmuştur.

Süperkapasitörler (SC'ler) yüksek güç yoğunluğu ve anlık enerji salınımı sağlayan enerji depolama cihazlarıdır. Anlık güç ihtiyaçlarına hızlı yanıt verme, uzun ömür (-40°C ile 150°C arasında çalışabilme) ve çevre dostu yapılarıyla öne çıkarlar. Geleneksel pillerin aksine toksik madde içermez, bu da onları elektrikli araçlar (otobüs, kamyon, vinç), yenilenebilir enerji sistemleri ve askeri/uzay teknolojileri için ideal kılar. Özellikle yüksek güç gerektiren ani çıkışlar (frenleme enerjisi geri kazanımı olarak görülmektedir) ve zorlu çevre koşullarında kullanımlarıyla geleceğin enerji depolama çözümlerinden biridir (Chernysheva vd., 2024). Bir SC temel olarak geleneksel kapasitörlerden 10000 kat daha yüksek kapasitans sağlayan bir tasarıma sahiptir. SC temel olarak yüksek yüzey alanlı elektrotlar, ince bir ayırıcı ve elektrolitten oluşmaktadır. Uygun nano malzemeler ve iyonik sıvı elektrolitler kullanılarak enerji depolama kapasiteleri artırılabilir (Forouzandeh vd., 2020).



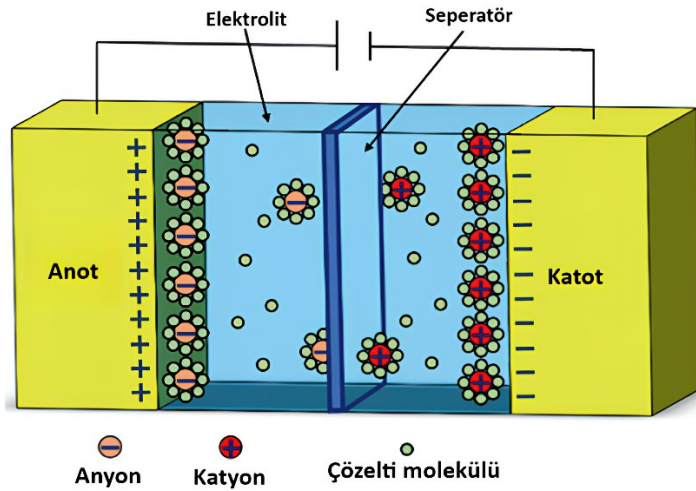
Şekil 2.29. Süperkapasitörün şematik gösterimi (Liew vd., 2022).

Süperkapasitörlerin çalışma performansı kullanılan elektrot malzemeleri ve elektrot ile elektrolit arayüzündeki etkileşimlere bağlıdır. Elektrot malzemelerinin elektrokimyasal nitelikleri, iletkenliği, özgül yüzey alanı ve elektrolitin iletkenliği süperkapasitörün kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu gibi elektrokimyasal performansını belirlemektedir. Gözenekli yapıları, düşük maliyetleri ve ayarlanabilir elektrokimyasal özelliklere sahip olmalarından dolayı aktif karbon, grafen, grafit, karbon elyaf kumaş, karbon nanotüpler ve karbon aerojel süper kapasitör elektrot malzemesi olarak yaygın şekilde tercih edilmektedirler. Ayrıca iletken polimerler, metal oksitler ve çevre dostu parçalanabilen biyopolimerlerde (keratin, polisakkarit, polianilin, polifenilen vb.) elektrot üretiminde tercih edilmektedir. Süper kapasitörlerde kapasitans performansı, yapı ve geometriye bağlı olarak gravimetrik özgül alan ya da hacim kapasitansı şeklinde yapılır ve bu parametreler döngüsel voltmetri (CV) veya galvonastatik şarj-desarj (GCD) testlerinden elde edilir (Dissanayake vd., 2024; Jiang vd., 2021).

Süperkapasitörler, enerji depolama mekanizmalarına göre bu üç temel türe ayrılır.

2.6.1. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDCL)

EDCL'ler, yükleri Helmholtz çift katmanı oluşumuyla tanımlanan elektrostatik yük birikim mekanizmasına dayanarak, faradik olmayan bir yöntemle depolayabilirler (Şahin vd., 2022). Yani, kimyasal olarak hiçbir tepkime içermeyen elektrot yüzeyinde fiziksel olarak yük aktarımını gerçekleştirirler. Bir EDLC; yüksek ve düşük potansiyelli elektrotlar, iyonik iletkenliği sağlayan bir elektrolit çözeltisi (sulu veya organik) içerisinde fiziksel olarak ayıracak şekilde bir dielektrik ayırıcı kullanılarak tasarlanır (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. EDLC nin şematik gösterimi (Liew vd., 2022).

EDCL'lerde kapasitans, kapasitöre bir voltaj uygulandığında zıt yüklerin (pozitif-negatif) elektrot-elektrolit arayüzünde fiziksel ayrışmasıyla oluşmaktadır (Şahin vd., 2022). EDCL'lerin yüzeyindeki iyon adsorpsiyonu kapasitif davranışını belirler. Bu yüzden yüksek yüzey alanlı, uygun gözenek dağılımlı ve etkin iyon difüzyonu sağlayan elektrotlar seçilmelidir. Geniş yüzey alanı çift katmanı şarj ederek ve elektronların taşınım verimliliğini artırarak yüksek kapasitans elde etmeyi sağlar (Dar vd., 2024). Karbon bazlı elektrot malzemeler; yaygın bulunabilirlikleri ve çevresel sürdürülebilirlikleri, yüksek spesifik yüzey alanları, geniş sıcaklık aralığında kararlılık, elektriksel iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı EDCL'ler için elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedir (Sirimanne vd., 2023). Elektriksel çift katmanı oluşturmak için aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen, karbon aerjel, karbon köpük ve karbür türevi gibi karbon esaslı yüksek gözenekli malzemeler kullanılmıştır. EDLC'lerde karbonlu malzeme kullandığından, düşükenerji depolama kapasitesine (3000 döngüden sonra bile %90'dan fazla) sahiptir. Fakat EDLC mükemmel spesifik kapasitans ve güç yoğunluğu sergilerler. Düşük enerji yoğunluğu, EDLC'nin otomobillerde ve diğer yeni depolama cihazlarında kullanımını kısıtlamaktadır (Liew vd., 2022).

2.6.2. Psödokapasitörler

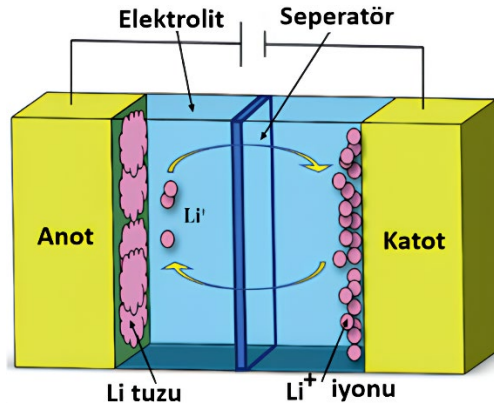
Psödokapasitörler, enerjiyi elektrokimyasal olarak depolayan süperkapasitörlerdir. EDC'ler ile aynı elektrokimyasal özelliklere sahip, ancak şarj depolama mekanizmaları faradiktir. Elektrot yüzeyinde meydana gelen yükseltme-indirgenme tepkimeleri sonucunda yük alışverişigerçekleşir. Enerji depolamak için kullandıkları bu mekanizma sayesinde EDLC'lerden 5-10 kat daha fazla enerji depolayabilirler. Pseudo kapasitörler, redoks reaksiyonlarının malzemenin elektrot yüzeyinde veya iç yapısında meydana gelmesine bağlı olarak yüzey redoks veya interkalasyon olarak ikiye ayrılır. Her iki türde eğimli galvonastik şarj-desarj eğrileri ile ayırt edilir (Hong vd.,2023). Psödokapasitörlerde elektrot malzemesi olarak geçiş metal oksitleri (IrO_2 , RuO_2 , Fe_3O_4 , MnO_2 , NiO , V_2O_5 , Co_3O_4 vb.), geçiş metal sülfürleri (MoS_2 , WS_2 ve FeS_2), iletken polimerler (polianilin, politiyofen, polivinil alkol, poli (3,4-etilen dioksitiyofen), poliasetilen, poli (PSS), polifenilen-vinilen vb.) kullanılmaktadır. Psödokapasitörler üzerine yapılan son çalışmalara dayanarak, en yüksek spesifik kapasiteye sahip olduğu bildirilen malzemeler PANI ve RuO_2 'dir (Alharbi, 2025;Liew vd., 2022).

2.6.3. Hibrit süperkapasitörler

Geleneksel süperkapasitörlerin sınırlı olan enerji yoğunluklarını 20–30 Wh/kg seviyelerine çıkarmak için hibrit süperkapasitörler geliştirilmiştir. Hibrit süperkapasitörler EDLC ve psödokapasitörlerin bir bileşimidir. Elektrik çift katmanının oluşumu ve redoks reaksiyonları yoluyla şarj depolamanın her iki sürecinin özelliklerini kullanır. Çalışma mekanizması ve iç yapısı incelendiğinde lityum iyon pillerine

benzer özellikler sunmaktadır. Yüksek güç ve akım sağlama özelliklerinin yanı sıra, gelişmiş gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğu ile dikkat çekmektedirler. Buradaki temel amaç, pil benzeri elektrotların yüksek enerji yoğunluğunu ve kapasitör benzeri elektrotların daha yüksek güç yoğunluğunu birleştirmektir. Hibrit kapasitörler, yüksek potansiyel aralığı ve yüksek özgül kapasitans gibi özellikler getirdiği için elektrokimyasal aktivitelerin geliştirilmesinde yeni kapılar açmaktadır. Her iki enerji depolama mekanizmasını da biraraya getirerek, bu kapasitörler yüksek enerji yoğunluğuna ve güç yoğunluğuna sahip olabilmektedir. Daha yüksek enerji yoğunluğu, esas olarak psödo-kapasitif malzemeden oluşan negatif elektrottaki faradayik reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Pozitif yüklü elektrot genellikle aktif karbondan oluşur ve burada enerji elektrostatik çift katman şeklinde depolanır (Molahalli vd., 2023; Muzaffar vd., 2019; Phor vd., 2024).

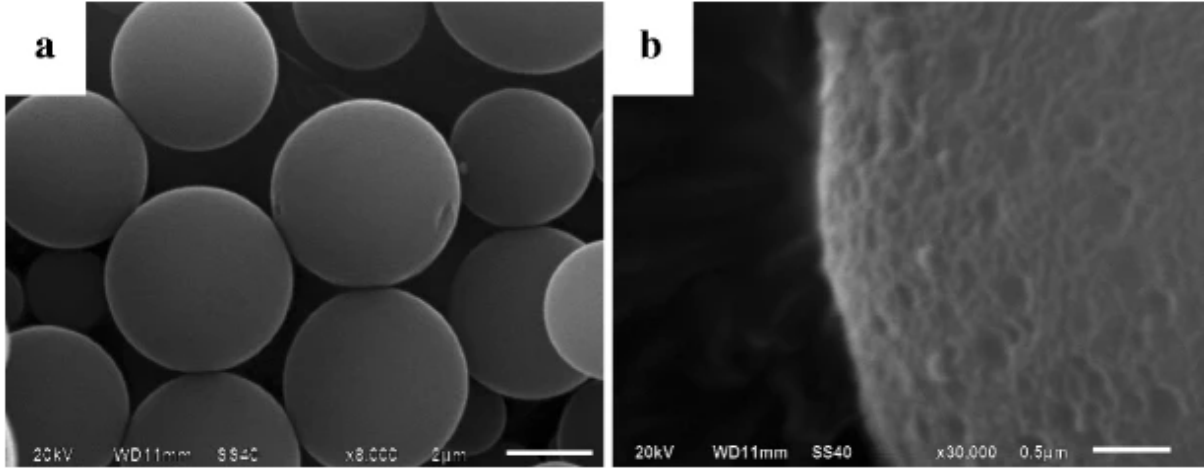
Genel olarak, hibrit süperkapasitörler, kompozit, asimetrik ve pil tipleri dahil olmak üzere konfigürasyonlarına göre sınıflandırılabilir. Burada, kompozit elektrotlar, karbon bazlı malzemelerin psödo-kapasitif malzemelerle (örneğin; grafen levhalar üzerinde yetiştirilen Ni(OH)_2 birleştirilmesi) üretilir. Asimetrik süperkapasitörlere gelince, redoks reaksiyonları bir elektrotta, faradik olmayan reaksiyonlar ise diğerinde meydana gelir ve pil tipi süperkapasitörler, süperkapasitör elektrotlarını pil elektrotlarıyla birleştirir (Lokhande vd., 2020). Şekil 2.31 bir karbon elektrot ve bir Li yerleştirme elektrotundan oluşan bir hibrit süperkapasitörün mimarisini göstermektedir.



Şekil 2.31. Hibrit elektrotun şematik gösterimi (Liew vd., 2022).

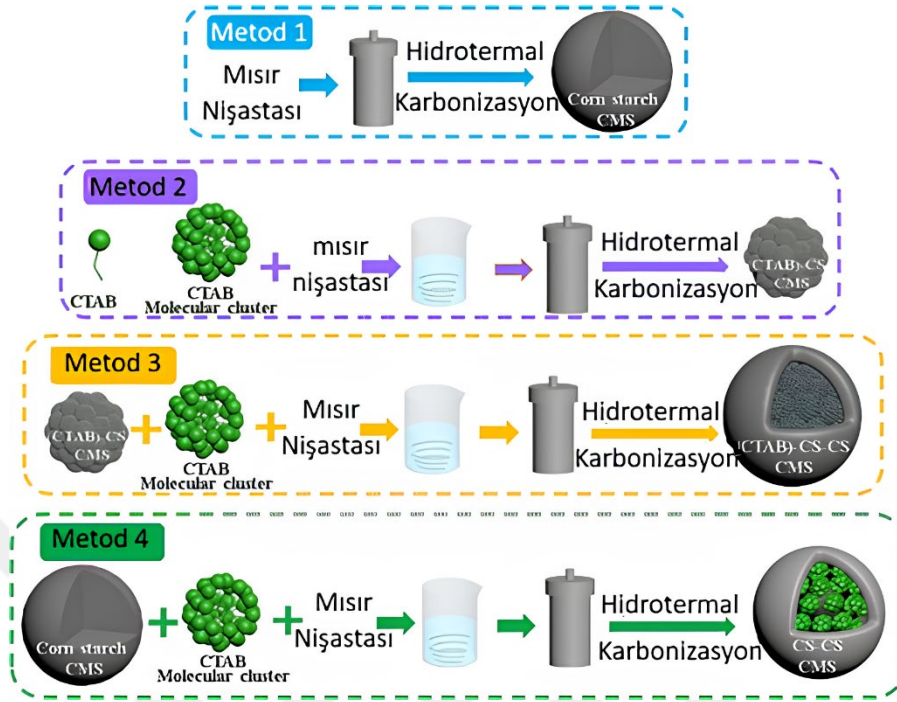
Wang vd. (2011) yaptıkları çalışmada ters emülsiyon polimerizasyonu kullanarak karbon aerojel mikroküreleri sentezlemişlerdir. Öncelikle resorsinol ve formaldehitten sol-jel yöntemi ile mikroküreler elde etmişlerdir. Karbon aerojel mikroküre oluşumu için elde edilen resinol-formaldehit mikroküreler 3 saat boyunca 1073 K'de karbonize edilerek karbon mikroküreleri oluşturmuşlardır. Elektrokimyasal ölçümler için elde edilen mikroküreler presleme yöntemi ile nikel foam yüzeyine kaplamışlardır. Üç

elektrotlu sistemi kullanarak 6 M KOH elektrolit çözeltisi içerisinde ölçümleri gerçekleştirmiştir. Elde edilen mikrokürelerin morfolojisine bakıldığında düzgün yapıda oldukları, dış yapısında ise bol gözeneklilik bulunduğu görülmüştür. Elektrokimyasal ölçümlere bakıldığında düşük direncli maksimum 187,08 F/g bir kapasitans değerine sahip bir elektrot elde edilmiştir. 5000 döngüden sonra kapasitansının %99 korumuştur. Elde edilen mikrokürelerin SEM görüntüleri Şekil 2.32' de verilmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen karbon aerojel mikrokürelerin süperkapasitör için ideal malzemeler olduğu bildirilmiştir.



Şekil 2.32. Karbon aerojel mikrokürelerin SEM görüntüleri (Wang vd.,2011).

Gao vd. (2024) yaptıkları çalışmada karbon mikrokürelerini sol jel ve hidrotermal yöntemlerini birleştirerek elde etmişlerdir. Hammadde olarak mısır nişastası (CS) ve CTAB' nin yumuşak kalıp ajanı olarak kullanılması ile dört farklı şekilde karbon mikroküreleri başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Mısır nişastası saf suda çözündükten sonra 180°C' de 24 saat hidrotermal reaksiyona tabi tutulmuştur (Metod 1). İkinci olarak CTAB ve mısır nişastası 8 saat manyetik olarak karıştırıldıktan sonra hidrotermal reaksiyona tabi tutulmuştur (Metod 2). Ardından karbonize edilmiştir. Bu işlemde çıkan ürün ile CTAB ve mısır nişastası belirli bir süre karıştırıldıktan sonra sol-jel ve hidrotermal işlemler gerçekleştirilip sonuç ürün karbonize edilmiştir (Metod 3). Son olarak ilk adımda elde edilen mısır nişastası karbon mikroküreleri, CTAB ve mısır nişastası belirli bir süre karıştırılıp sol jel ve hidrotermal yapıldıktan sonra karbonizasyon gerçekleştirilmiştir (Metod 4). Sonuçta CS-CS mikroküreleri oluşturulmuştur (Şekil 2.33).

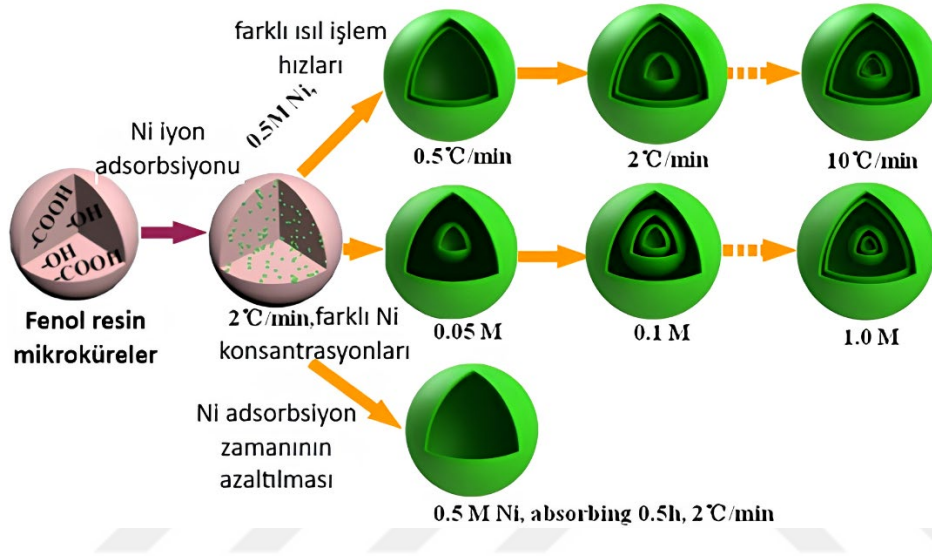


Şekil 2.33. Hidrotermal kendi kendine montaj işlemi yoluyla farklı morfolojilere sahip CMS'lerin hazırlanmasına yönelik şematik gösterim (Gao vd., 2024).

Farklı yöntemlerle hazırlanan karbon mikroküreler morfoloji ve uygulama açısından karşılaştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin elektrokimyasal performansı ticari aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Hidrotermal mısır nişastasından hazırlanan CMS' nin spesifik kapasitesinin ticari aktif karbondan (208,5 F/g) daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu çalışma, CMS' nin yapısını ayarlanması ile süper kapasitörler için yüksek performanslı malzemelerin elde edilmesine yönelik etkili bir yöntem sunmuştur (Gao vd., 2024).

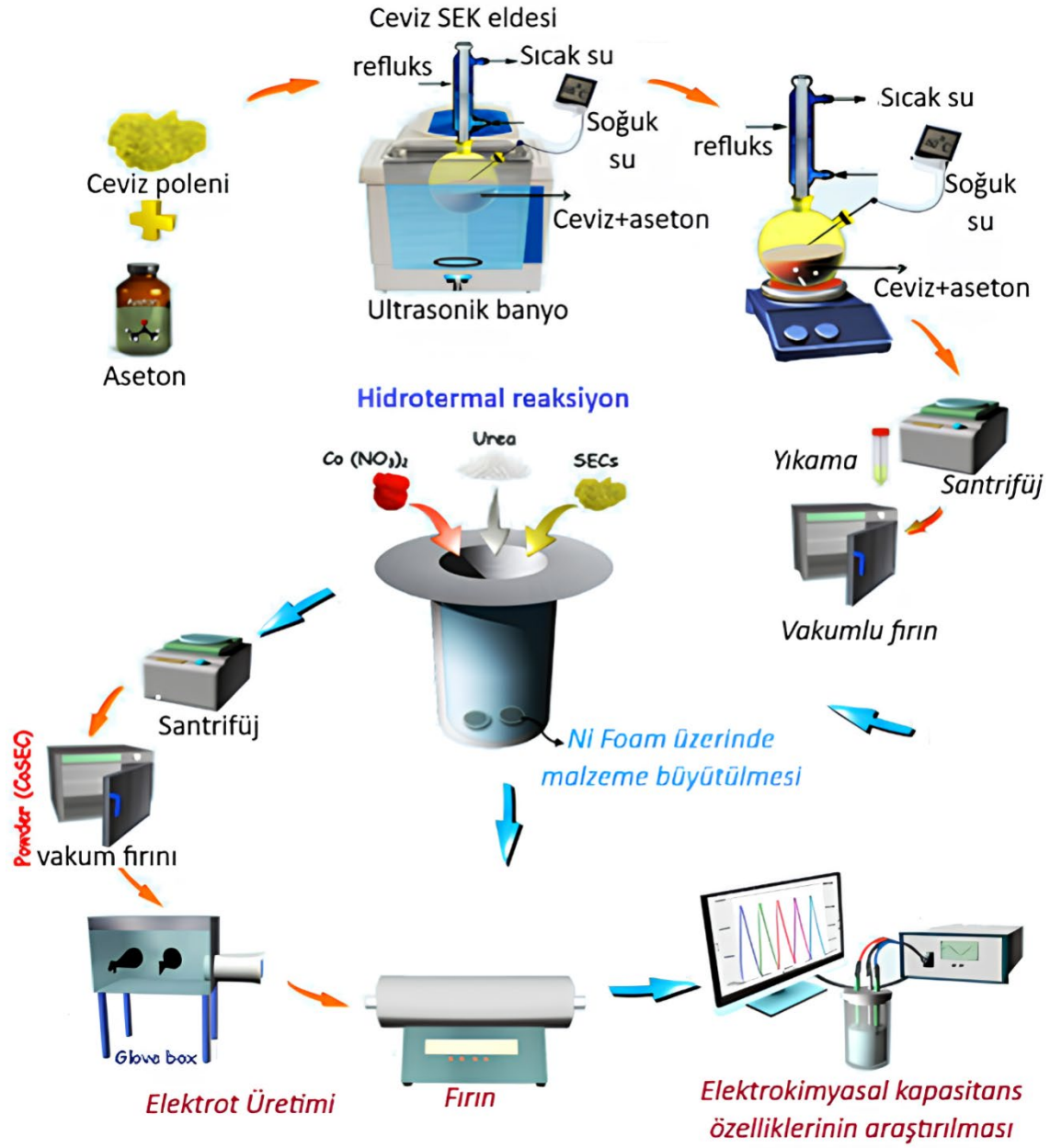
Yang vd. (2014) ilk kez, yüksek performanslı süperkapasitörler için çok kabuklu içi boş NiO mikrokürelerin üretilmesine yönelik kolay bir yaklaşımı rapor etmişlerdir. Öncelikle Ni^{2+} iyonlarını absorbe etmek için dihidroksibenzoik ve formaldehit kullanarak fenol reçine mikroküreleri sentezlemişlerdir. NiO içi boş kürelerin sentezi için nikel nitrat çözeltisi ile etilen glikol içerisinde dağıtılmış fenol reçinesi karıştırılmış ve karışım manyetik karıştırıcıda 80 °C'de 7 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen içi boş NiO mikrokürelerin kabuk sayısı, kabuklar arasındaki mesafe ve dış kabuk yapıları; farklı ısıtma hızları ve nikel nitrat çözeltisi konsantrasyonları kullanılarak incelenmiştir (Şekil 2.34). Farklı kabuk sayısına sahip mikroküreler elde edildikten sonra, elektrokimyasal performansları ikili elektrot sistemi kullanılarak 2 M KOH çözeltisi içerisinde test edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda çok kabuklu NiO içi boş mikroküreler arasında, dış kısmında tek kabuk bulunan üç kabuklu NiO yapısının 1 A/g akım yoğunluğunda 1280 F/g gibi yüksek bir spesifik kapasite değeri gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca bu elektrot, 20 A/g akım

yoğunluğunda dahi 704 F/g kapasitans değerini korumuştur. Elde edilen yüksek elektrokimyasal performansın; hızlı iyon ve elektron transferi, yüksek spesifik yüzey alanı ve geniş kabuk yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte spesifik kapasitans değeri, 2500 şarj-deşarjdöngüsünden sonra başlangıç değerinin %108'ine yükselerek elektrodun oldukça iyi bir çevrim kararlılığı sergilediğini göstermiştir.



Şekil 2.34. Ni iyonlarının kalsinasyon hızını, Ni öncü konsantrasyonunu ve emilim süresini kontrol edilmesi ile çeşitli çok katmanlı NiO içi boş mikrokürelerin hazırlanması (Yang vd., 2014).

Atalay vd. (2020) yaptıkları çalışmada ceviz sporopollenin ekzin mikrokapsüllerin (SEK'lerin) süperkapasitör elektrot tasarımı için ilk kez kullanmışlardır. SEK'leri yağdan arındırma ve asidoliz içeren iki aşamalı bir yöntem ile ekstre etmişlerdir. Elde ettikleri SEK'leri, metal iyonları ve Ni köpüğü içeren çözelti ile teflon astarlı bir hidrotermal kaba alıp 120 °C' de 15 saat boyunca hidrotermal reaksiyona tabi tutmuşlardır. Elde edilen malzeme toz halinde olup, süperkapasitör elektrot aktif malzemesi olarak kullanılmıştır. Hidrotermal yöntemle elde edilen kobalt esaslı toz (%75), asetilen siyahı (%15) ve poliviniliden diflorür (%10) ile glovebox cihazı içerisinde zirkon havanda 45 dakika karıştırılmışlardır. Daha sonra bu homojen karışıma 400 µL NMP ekleyip bulamaç haline getirmiş ve Ni köpüğün üzerine damlatmışlardır. Elde edilen elektrotu 60 °C'de vakumlu fırında kurutmuşlardır (Şekil 2.35). Elektrokimyasal ölçümleri, sızdımsız Ag/AgCl referans elektrot ve platin karşı elektrot kullanılarak oda sıcaklığında üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak 1000 döngü sonrasında, spesifik kapasitansın minimum 444 F/g' a ulaştığını belirtmişlerdir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35. Sporopollenin içeriğine sahip farklı tasarımı elektrotların oluşturulmasına yönelik sistematik adımları (Atalay vd., 2020).

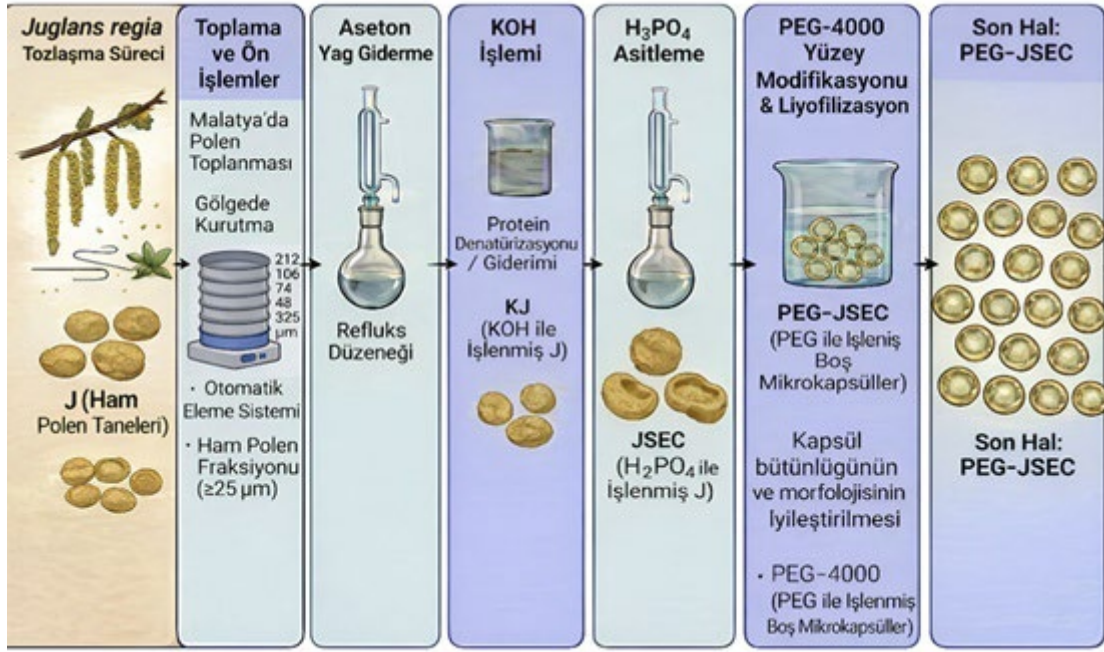
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Doğal Polimerlerden Mikroküre Eldesi

Bitki polenleri, yenilenebilir meteryallerdir ve doğada bol miktarda bulunurlar. Yapılarında C, H, O, N ve S dışında kimyasal element içermezler. Polenlerin kimyasal yapısı, yüzey özellikleri ve boyutları türler arasında önemli ölçüde farklılık gösterse de, aynı coğrafik bölgede aynı bitki türlerinden toplanan polenler, aynı boyut ve gözenekliliğe sahip olacaklardır. Polen tanesinin dayanaklı yapısı, SEK olarak bilinir ve eksin adı verilen dış iskelet kabuklarından elde edilir. Polen tanelerinden elde edilen SEK' ler, geniş iç boşluk, boyut ve şekil bakımından düzgünlük, mukoadhezyon, biyouyumluluk, ısı ve zorlu çevre koşullarına direnç, UV ve oksidasyona karşı koruma ve farklı yüzey özelliklerinden dolayı sentetik kapsülantlara göre daha avantajlıdır. Eksin duvarında, yapıyı gözenekli hale getiren ortalama kalınlığı 2 µm olan birçok kanal bulunur. Bu nedenle, eksinin iç ve dış yüzeyleri, çok fonksiyonlu teknolojik uygulamalarda faydalı olabilecek potansiyel bağlanmalar için uygundur. Polenlerin gözenekliliği ve için kısmının farklı yöntemlerle boşaltılabilmesi dikkat çekicidir. Amacına yönelik iyi bir biyo şablon görevi görebilir. İçi boşaltılmış SEK' ler çeşitli malzemeleri kapsülleyebilir ve gözenekli yapıları sayesinde kontrollü salınım gerçekleştirebilir. Tek bir bitkiden elde edilen SEK' ler yaklaşık aynı boyutta ve gözenekliliğe sahip olacaklarından, tek düze dağılım gösteren ve süreklilik sağlayan eşit mikrokürelerde edilecektir. Oysaki sentetik yöntemler kullanılarak üretilen mikrokürelerde deney koşullarındaki en ufak bir parametre değişiminde bu durumu kontrol etmek çok zordur. Sürekli aynı büyüklükte ve yapıda içi boş kürelerin elde edilmesi için çok uğraş gerekmektedir. Doğal olarak bulunan bu mikroyapılar genellikle aynı özellikleri gösterir. Biyolojik tabanlı mikrokürelerin sentezi diğerlerine nispeten daha kolaydır. Polen gibi biyolojik malzemelerin saflaştırılarak mikroküre elde edilmesi yöntemi, ağır kimyasallar kullanılmadan içi boş ve gözenekli mikroküreler elde etme imkanı sunmaktadır.

Bu amaçla SEK' ler yağdan arındırma ve asidolizi içeren iki aşamalı bir prosedürle ekstre edilmiştir. Basit bir şekilde toplanan polenler elekten geçirilerek önce katı kirlilikler uzaklaştırılmıştır. Ardından yapılarında bulunan yağlardan arındırmak için geri akış altında 20 g polen 200 ml aseton ile 45 dk 60°C de ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra aynı sıcaklıkta 30 dk manyetik karıştırma yapılmıştır. Bu işlemde sonra karışımdaki aseton vakum ile filtrasyon yapılarak uzaklaştırılmıştır. Buradan elde edilen toz haldeki polenler, yapısında bulunan protein ve safsızlıkların giderilmesi için orto-fosforik asit içerisinde dağıtılmıştır. Tekrardan geri akış altında 70°C sıcaklıkta 45 dk ultrasonik ve 30 dk manyetik karıştırıcı işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün süzülüp yıkanmış ve 70°C etüvde kurutulmuştur.

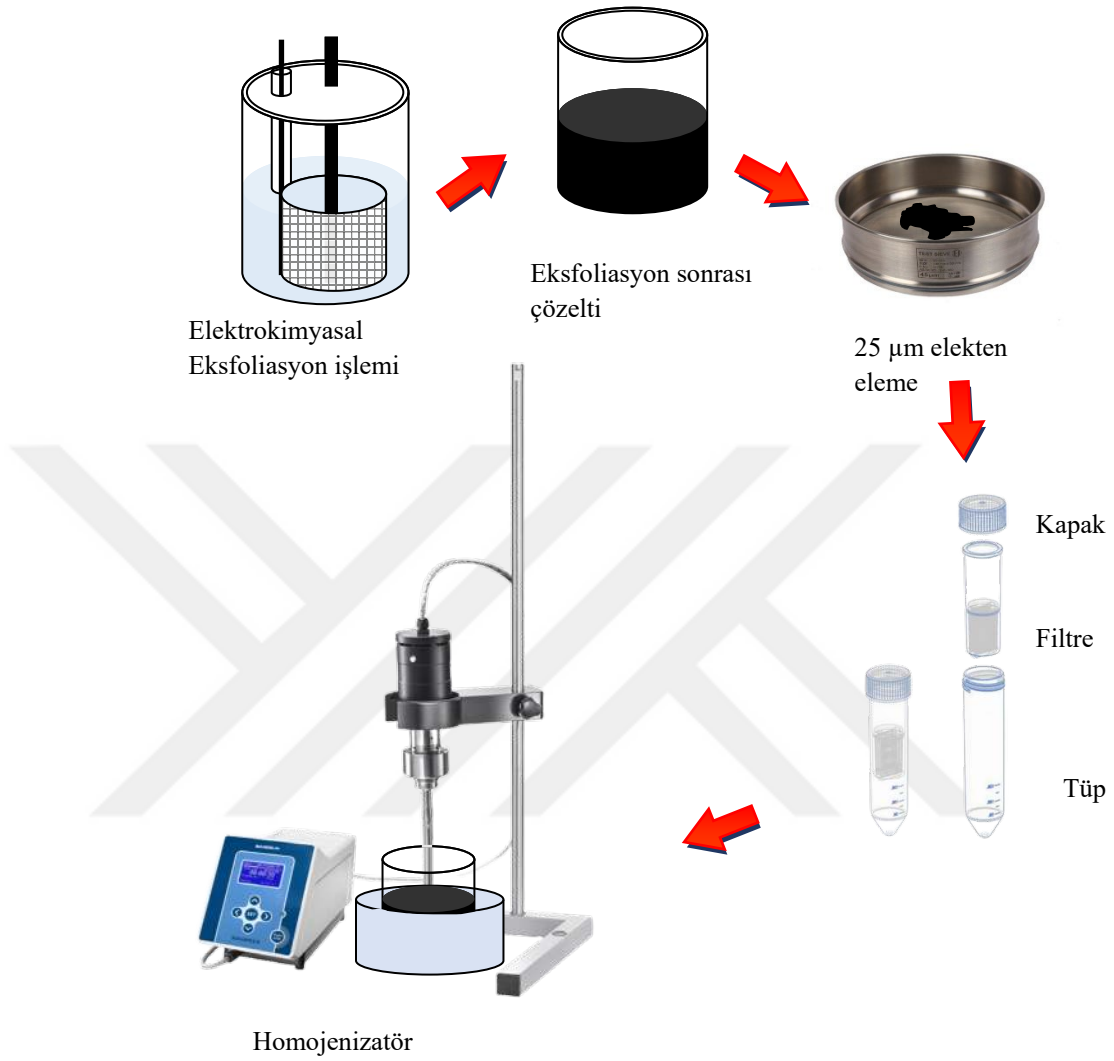
(Şekil 3.1). Kurutma işleminden sonra elde edilen malzeme, yani sporopollenin ekzin kapsül kısaca SEK olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 3.1. Ceviz poleninden sporopollen ekzin mikrokapsül (JSEK) elde etme aşamaları.

3.2. Grafitten GO Eldesi

Bu çalışmada GO benzeri yapılar bölüm 2.5.1.7 de açıklanan elektrokimyasal ekfoliasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. 100 mM H_2SO_4 içeren bir elektrolit ortamında elektrokimyasal ekfoliasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Çalışmada teflon kapaklı 6 cm iç çapa 100 ml hacme sahip pyrex hücre içerisinde deneyler yapılmıştır. Anot olarak %99,9 saflıkta grafit çubuk, katot olarak ise 3,4 cm çapında ve 3,2 cm yüksekliğinde Pt kafes elektrot kullanılmıştır. Philip Harris (25 V) güç kaynağı ile -10 V gerilim çalışma elektroduna 1 saat uygulanmıştır. -10 V altında gerçekleştirilen bu işlem sonrasında elde edilen ham süspansiyon oldukça heterojen bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Süspansiyon içerisinde tam olarak eksfoliye (tabakalara ayrılmamış) olamamış büyük grafit parçaları ayırmak için çözelti 25µm elekten geçirilmiştir. Elekten geçirilen ürün daha sonra 1000 rpm’de santrifüjlenmiş ve bu hızda çökelen büyük parçacıklar ayırdıktan sonra üst faz toplanmıştır. Elde edilen bu üst faz, tabaka kalınlıklarına göre bir ayırma yapmak amacıyla 1700 rpm’de 30 dakika boyunca santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj sonrası elde edilen süspansiyon, ortamdan sülfat iyonlarını uzaklaştırmak ve kimyasal saflığı artırmak amacıyla 10 kat saf su ile seyreltilmiş ve ardından 1700 rpm’de ardışık yıkama döngülerine alınmıştır. Elde edilen çözelti deney aşamalarında doğrudan kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Eksfoliasyon yöntemle GO elde etme adımları.

3.3.Ultrasonik Homojenizasyon Çalışmaları

Bu çalışmanın amaçlarından biri mikrokürelerin homojen ve düzgün bir şekilde kaplanmasıdır. Bunun için elde edilen GO parçacıklarının tek boyut ve homojen bir dağılıma sahip olması amaçlanmıştır. Üretilen GO parçacıklarının topaklandığı ve farklı boyutlarda olduğu gözle görülmüştür. Homojenizasyon işlemi oluşan bu topaklanmayı dağıtmak, tek ve az katmanlı grafen elde etmek, yüzey alanını artırmak ve süspansiyon kararlılığı sağlamak için yapılmıştır. GO yıkandıktan sonra 300 ml %10'luk etanol saf su çözeltisi içinde dağıtılmıştır. Elde edilen çözelti 15 dk % 50 güçte homojenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu çözelti bir sonraki aşamada doğrudan kullanılmıştır. Homojenizasyon işlemi Bandelin S420 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).

3.4.Mikroküre Yüzey Aktifleştirilmesi

Yüzey aktif bir madde olan silan yüzey fonksiyonlarının iyileştirilmesinde en çok tercih edilen malzemelerdendir. Genellikle doğal lif yüzeyleri, lif-matris uyumluluğunu ve bağlanmasını kolaylaştırmak için kullanılır. TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 gibi parçacıkların yüzey modifikasyonunu, parçacıkların dağılımını ve inorganik dolgu maddeleri ile polimer matris arasındaki uyumluluğu artırabileceği literatürde gösterilmiştir. Parçacıklara kaplanan silan ($C_9H_{23}NO_3Si$) parçacıkların yüzey özelliklerini hidrofilikten hidrofobığa değiştirerek topaklanmayı etkili bir şekilde azaltır ve ortamdaki dispersiyonu iyileştirir (Zhao vd., 2012).

Polenlerin yüzeyini kimyasal olarak değiştirip GO parçacıkların yüzeye tutanmasını artırmak için SEK'lere 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) uygulanmıştır. Böylece SEK yüzeyinde oluşturulan silan tabakası, bağlanma gücünü artırıp yüzey tutunmasını geliştirecektir. 50 ml silan çözeltisi için 2,5 ml silan alınıp üzeri etanol ile tamamlanmıştır. Çözelti iyice karıştıktan sonra 25 mg SEK üzerine dökülmüş ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra polenler üç defa etanol ile yıkanmış ve 70 °C' de kurutulmuştur.

3.5.Hidrotermal Yöntemle SEK Fonksiyonelleştirme

Hidrotermal yöntemi, sulu ortamda 100°C nin üzerindeki sıcaklıklar ile 1 bar'dan yüksek basınç koşullarında heterojen reaksiyonlar gerçekleşir. Bu yöntem malzeme geliştirme çalışmalarında ve endüstriyel ölçekte üretim süreçlerinde kullanılmaktadır. Sentez işlemi, yüksek basınca dayanıklı çelik otoklavlarda yapılır. Sıcaklık, basınç ve süre oluşacak olan ürünün özelliklerini etkiler. Ayrıca reaksiyon kabının dolum hacmi çalışma sıcaklığındaki basıncını belirler. Dolum hacmi, sıvının genleşmesini karşılayacak seviyede olmalıdır.

Hidrotermal yöntem, sulu ortamda bir malzemenin başka bir yapı ile çekirdek-kabuk benzeri kompozitler oluşturacak şekilde bağlanmasını sağlar. Örneğin, karbon mikroküreler veya ZnO gibi matrisler üzerine GO tabakalarının homojen şekilde nüfuz edip bağlanması için hidrotermal reaksiyon gerçekleştirilir. Sentez sırasında kaplama elektrostatik etkileşimler ve yüzey fonksiyonel gruplarının yardımıyla gerçekleşir. Bu da güçlü ara yüzey bağları ile stabil bir kaplama oluşturur. Hidrotermal kaplama yönteminin başlıca avantajları, kaplamanın homojenlik, kontrollü kalınlık, güçlü yüzey bağlanması, düşük maliyet ve ölçeklenebilir üretime uygunluğu gibi özelliklerdir. Bu avantajlar, kompozitlerin iletkenlik, yüzey alanı ve mekanik bütünlük gibi performanslarını iyileştirmede etkili olmaktadır (Nyamukamba vd.,2018).

Bu çalışmada hazırlanan GO çözeltisinden 50 ml alınmış ve 25 mg silan ile muamele edilmiş SEK üzerine eklenmiştir. Çözelti 24 saat karıştırıldıktan sonra 100 ml'lik içi teflon ve dışı paslanmaz çelikten oluşan otoklav kap içerisine alınmıştır. Hidrotermal işlem 150 °C de 4 saat 300 mbar basınçta gerçekleştirilmiştir.

3.6. Elektrot Hazırlama Aşamaları

Süperkapasitör elektrotları iki farklı yöntem kullanılarak üretilmiştir. 1,6 mm kalınlığa 0,45 g/cm³ yoğunluğa %95 gözeneklilik oranına ve %99,9 saflığa sahip nikel köpükler (NF) öncelikle 13 mm çapında diskler halinde kesilmiştir. Daha sonra yüzeydeki oksit tabakasını ve olası kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla 3 M HCl çözeltisi içerisinde 10 dakika bekletilmiştir. Asit işleminin ardından numuneler saf su ile birkaç kez yıkanmış, son olarak aseton ile durulanıp tekrar saf su ile yıkanarak çözücü kalıntılarından arındırılmıştır. Temizlenen NF örnekleri, nemin tamamen uzaklaştırılması için 60 °C'de vakumlu etüde kurutulmuştur.

Birinci yöntemde, NF kuruduktan sonra GO çözeltisi ve SEK'ler ile birlikte hidrotermal reaksiyona tabi tutulmuştur. Hidrotermal işlem sonrasında çıkan NF'ler saf su ile yıkandıktan sonra kurutulup elektrokimyasal ölçümleri alınmıştır.

İkinci yöntemde ise süperkapasitör elektrotları, aktif madde olarak GO-SEK (%75), iletkenliği artırmak amacıyla asetilen black (%15) ve bağlayıcı olarak PTFE (%10) oranlarında tartılmış ve inert atmosferde (glovebox içerisinde), zirkon havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar öğütülerek karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan kuru karışıma yaklaşık 0,5 mL N-metil-2-pirolidon (NMP) eklenmiş ve uygun kıvamda bir çamur elde edilmiştir. Ardından temizlenmiş olan NF'ler üzerine 5 mg malzeme mikropipet ile damlatılmıştır. Hazırlanan elektrotlar 90°C ve 30 mbar basınçta 24 saat kurutulmuştur.

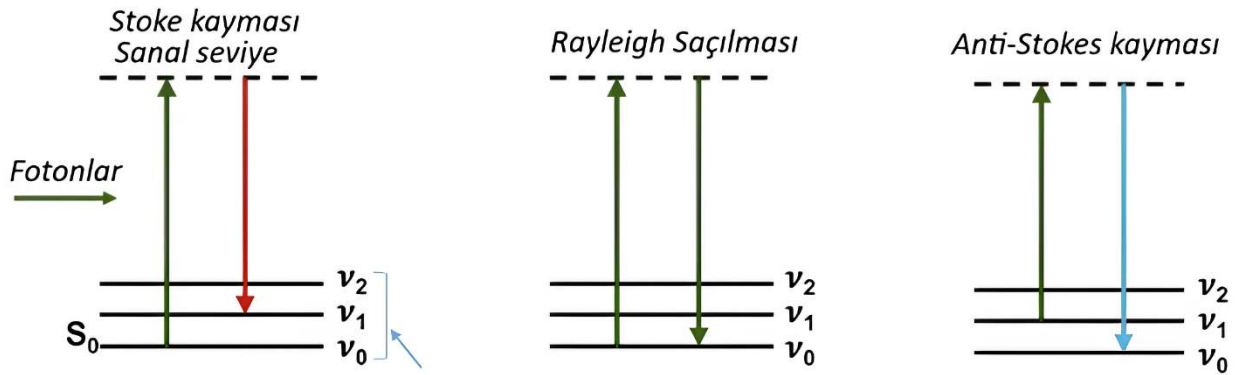
Elektrokimyasal ölçümler üç elektrotlu bir hücre sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak platin levha, referans elektrot olarak ise düşük sızıntılı seramik uçlu Harvard Apparatus marka Ag/AgCl elektrodu tercih edilmiştir. Elektrolit olarak 6 M KOH çözeltisi kullanılmış ve bu koşullar altında çalışma elektrodunun elektrokimyasal kapasitif davranışları incelenmiştir.

3.7. Karakterizasyon Yöntemleri

Bu kısımda, içi boş içerikli mikrokapsüllerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler verilmiştir.

3.7.1. Raman spektrometre

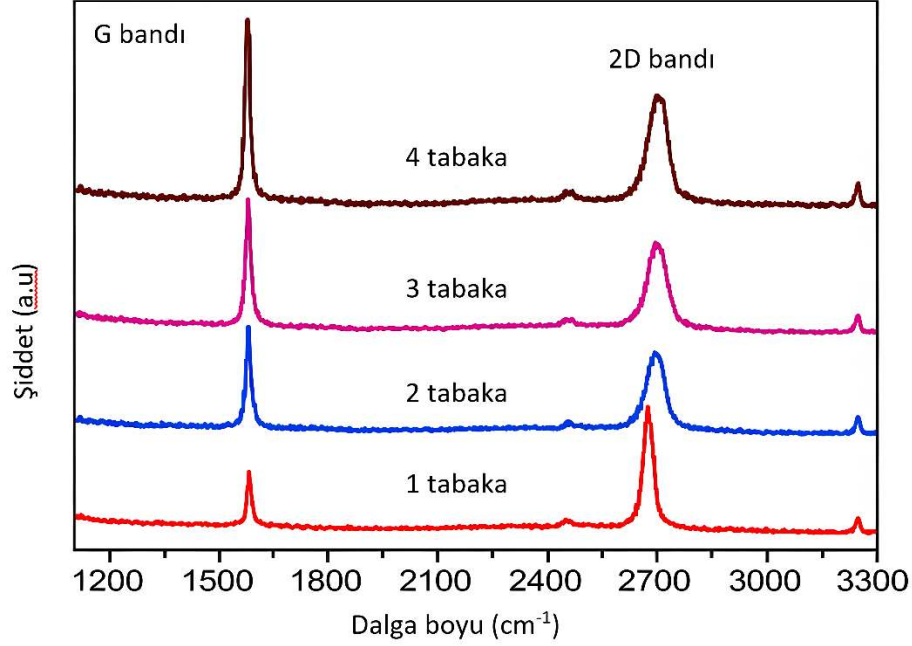
Raman spektroskopisinde malzeme üzerine lazer gibi tek renkli bir ışık demeti düşürülür. Işık demeti yüzeye çarptığında ya tamamen soğurulur, ya bir kısmı soğurulup saçılır ya da tamamen saçılır. Raman saçılmasında esnek olmayan saçılma gerçekleşir. Bu tür saçılmada fotonun enerjisi tamamen korunmaz, foton ve molekül arasında enerji akışı meydana gelir. Gelen ışığın enerjisi fotonun enerjisine eşit ise Rayleigh saçılma gerçekleşir. Işık sadece yön değiştirir. Foton enerji kaybederse Stokes saçılması (daha düşük frekansla saçılan ışık), enerji kazanırsa anti Stokes saçılması (daha yüksek frekansla saçılan ışık) oluşmaktadır (Şekil 3.3). Oluşan Stokes ve anti Stokes çizgileri Raman spektrumlarının temelini oluşturmaktadır (Cho vd.,2020). Elde edilen Raman spektrumu, gelen ışık frekansı ile saçılan ışık frekansı arasındaki fark olan Raman kayması (cm^{-1}) cinsinden ifade edilir (Ott vd., 2024).



Şekil 3.3. Rayleigh saçılması ile Stokes Raman ve anti-Stokes Raman saçılması arasındaki fark (Cho vd.,2020).

Grafen ve ilgili malzemeler (grafen oksit, grafit vb.) için birçok karakterizasyon tekniği mevcuttur. Raman spektroskopisi, grafenin yapısını, katman sayısını, sıcaklık/manyetik alan etkilerini ve kusurlarını analiz etmek için etkili yöntemdir. Grafenin Raman spektrumunda D, G ve 2D olmak üzere üç ana tepe noktası bulunur. D piki 1350 civarında bulunur. Yapıdaki kusur ve düzensizlikleri gösterir. Yapıdaki düzensizlik arttıkça yoğunluğu artar. Kusursuz bir grafende D piki görülmez. G piki 1580 civarında görülür. Karbon atomlarının düzlem içi gerilme titreşimleri ile ilişkilidir ve tüm sp^2 karbon sistemlerinde mevcuttur. 2700 cm^{-1} 'de 2D piki görülür. 2D tepe noktası, iki fononun saçılmasıyla oluşur ve bu fononların momentumları toplamı sıfırdır. 2D tepe noktası, özellikle grafen katmanlarının sayısını belirlemek için kullanılır (Ferralis, 2010; Wall, 2011). Raman spektrumlarında tek katmanlı grafen ile grafiti için temel fark 2D bandında ortaya çıkar. Tek katmanlı grafende 2D bandı keskin, simetrik ve tek bir pik şeklinde temsil edilebilirken, grafitte iki ayrı pikten oluşan bir yapı gösterir. Şekil 3.4'de gösterildiği gibi grafen katman sayısı tek katmanlıdan çok katmanlıya kaydıkça 2D piki genişlemekte ve daha yüksek

frekanslara doğru kaymaktadır. Ayrıca grafen kalınlığı artıkça G pikinin şiddeti doğrusal olarak artış göstermektedir. Bunun temel nedeni, çok katmanlı grafende lazer ile etkileşen karbon atom sayılarının fazla olmasıdır. Bu özellik, G bandı şiddeti kullanarak grafen katman sayısının belirlenmesinde kullanılabilir (Ni vd.,2008). Ayrıca I_D / I_G oranı ile de katman sayısı tayin edilebilir. Tek katmanlı grafende bu oran yaklaşık 3 iken, çok katmanlı yapılarda 0,3 seviyelerine iner. Bu iki değer arasında kalan oranlar ise birkaç katmanlı grafene karşılık gelir (Madito, 2025).



Şekil 3.4. 1, 2, 3 ve 4 tabakalı grafenin raman spektrumları (Ni vd.,2008).

Çalışmamızda Şekil 3.5’de verilen laboratuvarımızdaki UniDRON Mikro marka model, ışık kaynağı olarak 532 nm lazer içeren Raman spektrometre cihazı kullanılmıştır.

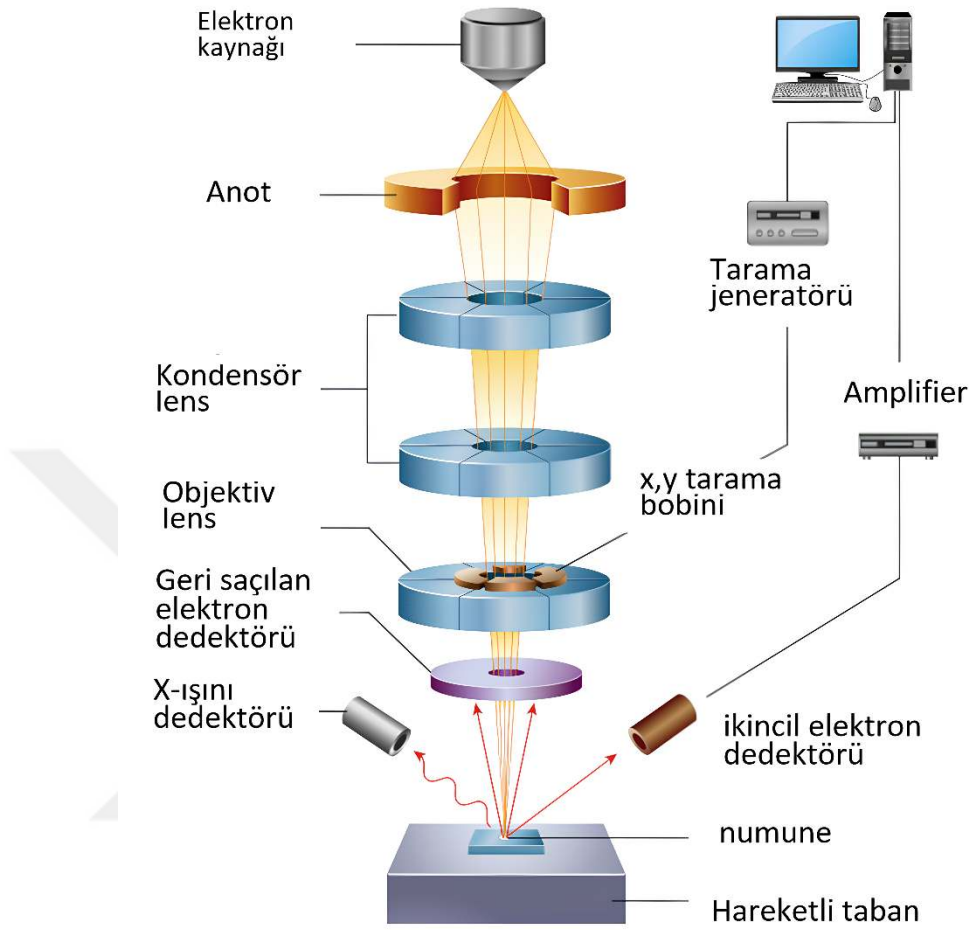


Şekil 3.5. 532 nm’lik UniDRON marka Raman spektroskopisi cihazı.

3.7.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), özellikle nanoparçacıkların incelenmesinde çok sık kullanılan bir yöntemdir. Bu cihaz sayesinde parçacıkların boyutları, şekilleri ve yüzey özellikleri ayrıntılı biçimde gözlemlenebilir. SEM’in en önemli avantajlarından biri, çok yüksek büyütme oranlarına (200.000 kata kadar) ulaşabilmesidir. Bu sayede nanometre ölçeğinde, yani 1 nm hassasiyetle ölçüm yapmak mümkün olur. Elde edilen görüntüler, numunenin yüzey yapısını üç boyutlu bir şekilde ortaya koyar (Munir vd., 2021).

Şekil 3.6’da gösterildiği gibi bir SEM cihazı; elektron kaynağı, sinyalleri algılayan dedektörler, vakum ortamında sabitlenen numune tablası, elektron demetini odaklayan mercekler ve görüntülerin işlendiği bilgisayar sisteminden oluşur (İnkson vd.,2016). Çalışma mantığı optik mikroskopa benzer, fakat ışık yerine elektron demeti kullanılır. Elektronlar kolon içinde üretilir, merceklerden geçerek odaklanır ve numune yüzeyine yönlendirilir. Numune vakum altında sabitlenmiş bir tabla üzerinde bulunur. Elektron demeti yüzeyi tararken, saçılan ikincil elektronlar dedektörler tarafından yakalanır. Bu sinyaller güçlendirilir ve ekranda görüntüye dönüştürülür. Böylece yüzey morfolojisi ayrıntılı olarak incelenebilir (Munir vd., 2021).



Şekil 3.6. SEM cihazı şematik gösterimi (Inkson vd.,2016).

SEM’de kullanılan EDX spektrokopisi, numuneye zarar vermeden malzemelerin kimyasal karakterizasyonunu gerçekleştirmek için kullanılan bir tekniktir. Bilgisayar ve dedektör teknolojisinin gelişmesi ile beraber, bir numunenin farklı noktalarından X ışını nokta spektrumları elde edilebilmektedir. Bu veriler kullanılarak çizgi taramaları ve yüzey alanları boyunca elementlerin dağılımı X ışın haritaları aracılığıyla ayrıntılı olarak incelenebilmektedir (Inkson vd.,2016). Çalışmalarımızda LEO-EVO 40/Cambridge marka SEM cihazı kullanılmıştır.

3.7.3. Brunauer- emmett teller (BET)

BET yöntemi gözenekli malzemelerin yüzey alanının ve gözenekli yapısının anlaşılması için yaygın kullanılan bir tekniktir. Çalışma prensibi, gaz moleküllerinin malzeme yüzeyine adsorbe edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu süreçte gaz moleküllerinin yüzeye tek tabaka halinde yerleştiği ve birbirleriyle doğrudan etkileşime girmediği varsayılır. Adsorban olarak genellikle kolay temin edilebilen ve

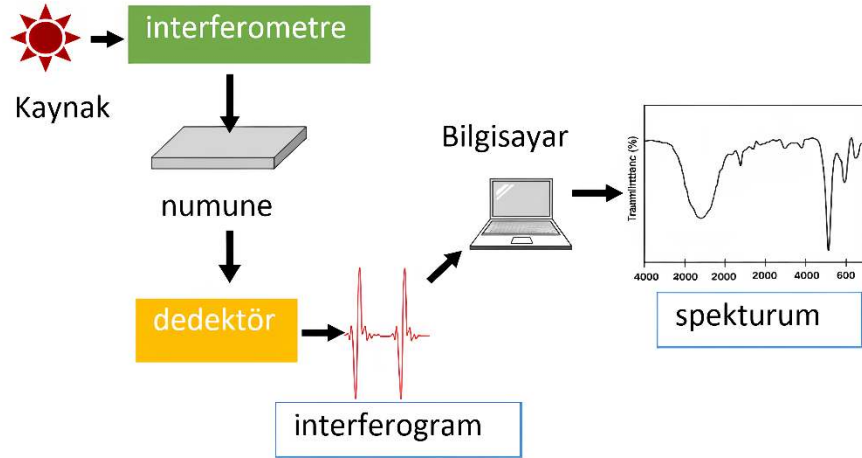
inert olan azot gazı (N_2) tercih edilir. Analiz, numunenin belirli bir sıcaklıkta gazla temas ettirilmesi ve basıncın kademeli olarak artırılmasıyla başlar; her basınç seviyesinde adsorplanan gaz miktarı ölçülür ve BET izotermi elde edilir. İzotermdeki doğrusal bölgenin sıfır bağıl basınca uzatılmasıyla tek tabaka kapasitesi belirlenir ve özgül yüzey alanı hesaplanır (Irwansyah vd.,2024). Malzeme ölçüme alınmadan önce yapısında bulunan safsızlıkların giderilmesi için degaz işlemi yapılmalıdır. Degaz işlemi inert, vakum veya kuru gaz akışı altında yapılabilir. İşlemin hızını artırmak için belirli yüksek sıcaklıklar uygulanır. Ancak malzeme bütünlüğünü ve yüzeyin yapısını etkilemeyecek bir sıcaklık değeri seçilmelidir (Naderi vd., 2015). Şekil 3.7’de çalışmamızda kullanılan laboratuvarımızdaki Micromeritics Gemini VII 2390 model BET cihazı ve degas ünitesi verilmiştir.



Şekil 3.7. Micromeritics Gemini VII 2390 model bilgisayar donanımlı BET cihazı.

3.7.4. FT-IR analizi

FT-IR, farklı hallerdeki (katı, sıvı, gaz) çeşitli malzemeleri analiz etmek için kullanılan bir yöntemdir. Malzemelerin moleküler yapıları ve yapıda bulunan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Farklı noktalarda verdiği spektrumlar sayesinde C-H, C-O-C, C=H gibi titreşim bağlarının tespitini sağlayabilir. Numunenin kızılötesi ışığı farklı dalga boylarında absorbe etmesi ile analiz gerçekleşir. Yöntemde malzeme üzerine kızılötesi ışık gönderilir. Bu teknik sayesinde moleküllerin belirli frekanslardaki ışığı emme performansı ölçülür. Her bir fonksiyonel grup, moleküllerdeki bağların farklı frekanslarda titreşmesi sonucu kendine özgü spektral özellikler verir. Malzemenin yapısal özellikleri ve hangi fonksiyonel grupları içerdiği bu spektrumlar ile anlaşılır (Mohamed vd., 2017; Al-Amin vd., 2025). FT-IR spektrofotometresinin ana bileşenlerinin basit bir şematik gösterimi Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8. FT-IR spektrofotometresinin ana bileşenlerinin basit bir şematik gösterimi (Mohamed vd., 2017).

Çalışmamızda ölçümler Perkin Elmer Spektrum One FTR cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 400-4000 dalga boyu aralığında alınmıştır. Kütlece %1 numune ve %99 KBr içerecek şekilde tartılan tozlar, homojen bir karışım elde edilinceye kadar havanda öğütülmüştür. Elde edilen karışımdan 0,2 g alınarak pelet kalıbına yerleştirilmiş; ardından önce 5 ton basınç altında 5 dakika, daha sonra 10 ton basınç altında 10 dakika preslenmiştir.

3.7.5. XPS analizi

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi (ESCA) olarak da bilinir, bir malzemenin yüzeyindeki elementel bileşim, kimyasal bağ durumları ve elektronik yapı hakkında bilgi sağlayan güçlü bir yüzey analiz tekniğidir (Chambers, 2024). Yöntem, bir örneğin ultra yüksek vakum altında monokromatik X-ışınları ile ışınlanması ve fotoelektrik etkisi sonucu yüzeyden yayılan fotoelektronların kinetik enerjilerinin ölçülmesi prensibine dayanır. Ölçülen kinetik enerji değerleri, bağlanma enerjilerine dönüştürülerek her element için karakteristik pikler elde edilir (Cechal, 2026).

XPS analizi ile hidrojen (H) ve helyum (He) dışındaki tüm elementlerin tanımlanması mümkündür. Bir elementin varlığı spektrumdaki karakteristik bağlanma enerjisi konumundan belirlenirken, piklerin şiddeti o elementin yüzeydeki bağıl miktarı (atomik yüzde) hakkında nicel bilgi verir (Zhao vd., 2025). Tekniğin en önemli özelliklerinden biri, bağlanma enerjisindeki kimyasal kayma sayesinde aynı elementin

farklı oksidasyon durumlarını veya kimyasal çevrelerini ayırt edebilmesidir. Analiz derinliği genellikle 10 nm'yi geçmediği için XPS, son derece yüzeye duyarlı bir tekniktir (Chambers, 2024).

Elde edilen veriler, geniş tarama spektrumları (survey spectrum) ile yüzeydeki elementel bileşime genel bir bakış sağlarken, yüksek çözünürlüklü dar tarama spektrumları (high-resolution spectrum) ile belirli elementlerin kimyasal bağ durumları detaylı olarak incelenir. XPS, malzeme bilimi, katalizör karakterizasyonu, polimer yüzey modifikasyonu, pil teknolojileri ve nanoteknoloji gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Cechal, 2026). Çalışmamızda Thermo Scientific K-Alpha marka XPS cihazı kullanılmıştır.

3.7.6. Elementel analiz

Elementel analiz, kimyasal maddelerin içerdiği elementlerin türünü ve miktarını belirlemeye yönelik bir analitik yöntemdir. Bu teknik sayesinde, bir örnekte hangi elementlerin bulunduğu ve her bir elementin kütlece yüzdesi tespit edilebilir; elde edilen verilerle ampirik formüller oluşturulabilir. Eğer bileşiğin toplam molekül kütlesi biliniyorsa, moleküler formül de belirlenebilir. Ancak bu yöntem, atomların birbirine hangi kimyasal bağlarla bağlandığına dair yapısal bilgi sağlamaz.

Yöntemin temeli, numunelerin bir reaktör içinde kontrollü ve dinamik koşullar altında yakılmasına ve oluşan oksitlerin miktarlarının ölçülmesine dayanır. Örnekler, oksitleyici ve indirgeyici özellikte katalitik bir yatakla donatılmış bir kolonda yakılır; sıcaklık ise elektronik olarak kontrol edilir. Yanma sonucu oluşan gaz karışımı, gaz kromatografisinin basitleştirilmiş bir biçimi olan bir analiz cihazına gönderilir. Burada su buharı (H_2O), karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2) ve azot oksitler ($NxOy$) gibi gazlar kromatografik kolonlarda birbirinden ayrılır ve ardından termal iletkenlik dedektörüyle algılanır.

Elementel analiz, çoğunlukla CHNS veya CHN analizi olarak anılır; zira bu yöntemle karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) içerikleri doğrudan ölçülür. Oksijen (O) miktarı ise genellikle yüzde toplamından, belirlenen CHNS değerlerinin çıkarılmasıyla hesaplanır (Fręckowiak vd., 2022). Leco Tru Spec micro marka cihaz kullanılmıştır.

3.7.7. SDS-PAGE analizi

SDS-PAGE (Sodyum Dodesil Sülfat-Poliakrilamid Jel Elektroforezi), proteinlerin moleküler ağırlıklarına göre ayrıştırılmasında en yaygın kullanılan elektroforetik tekniktir. Bu yöntem, protein

karışımlarının bileşenlerine ayrılmasını, saflığının değerlendirilmesini ve moleküler ağırlık tayinini sağlar (Bhatt vd., 2022).

Yöntemin temel prensibi, proteinlerin bir deterjan olan SDS ile muamele edilmesine dayanır. SDS, proteinlerin yapısını bozarak onları lineer hale getirir ve her bir proteinin kütlesiyle orantılı miktarda negatif yük yükler. Bu sistemin temelleri Laemmli (1970) tarafından ortaya konmuştur. Ayrıca, indirgeyici bir ajan eklenerek disülfid bağları kırılır ve proteinler alt birimlerine ayrışır.

Elektroforez, poliakrilamid jel içinde gerçekleştirilir. Jel, proteinlerin moleküler ağırlıklarına göre ayrılmasını sağlayan bir moleküler elek görevi görür. Genellikle örneklerin toplandığı istifleme jeli ve ayrışmanın gerçekleştiği ayırma jeli olmak üzere iki bölümden oluşur. Elektrik akımı uygulandığında, negatif yüklü proteinler jel içinde hareket ederek moleküler ağırlıklarına göre ayrışır.

Analiz sonrasında protein bantları Coomassie Brilliant Blue, gümüş boyama veya floresan boyalar ile görünür hale getirilir. Moleküler ağırlık tayini için, bilinen moleküler ağırlıklara sahip protein standartları (marker) ile karşılaştırma yapılır (Laemmli, 1970). SDS-PAGE, protein saflığının kontrolü, protein ekspresyon düzeylerinin karşılaştırılması ve Western blot gibi ileri analizler için ön hazırlık aşaması gibi amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır (Bhatt vd., 2022). Çalışmamızda Coomassie Brilliant Blue boya kullanılmıştır.

3.7.8. Zeta potansiyeli

Zeta potansiyeli, bir sıvı içerisinde dağılmış halde bulunan katı partiküllerin yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın, kayma düzleminde ölçülen elektrokinetik potansiyelidir. Basitçe ifade etmek gerekirse, bir parçacığın yüzeyindeki yükün, dağılma ortamında ne kadar etkili olduğunu gösteren bir ölçüttür. Partikül yüzeyi genellikle belirli bir yüke sahipken, ortamda bulunan zıt yüklü iyonlar bu yüzeyin çevresinde yoğunlaşarak bir elektriksel çift tabaka oluşturur. Bu tabakanın içinde, parçacıkla birlikte hareket eden sıkı tabaka ile serbest iyonların bulunduğu difüz tabaka arasındaki sınır, kayma düzlemi olarak adlandırılır. İşte bu düzlemde ölçülen potansiyel, zeta potansiyelidir. Yüksek zeta potansiyeli (pozitif veya negatif), partiküller arasında güçlü bir elektrostatik itme kuvveti olduğu anlamına gelir; bu durum sistemin kolloidal kararlılığını artırarak partiküllerin bir araya gelip çökmesini engeller. Buna karşın, zeta potansiyelinin sıfıra yakın olduğu durumlarda itme kuvveti zayıflar ve partiküller bir araya gelerek topaklanma veya çökme eğilimi gösterir. Bu nedenle zeta potansiyeli, ilaç formülasyonlarından seramik üretimine, su arıtımından boya ve kaplama teknolojilerine kadar birçok endüstriyel alanda sistemlerin stabilitesini değerlendirmek ve kontrol etmek için kritik bir parametredir (Muneer vd., 2023).

Çalışmamızda malzeme saf su içerisinde disperse ediliip Horiba nano partica SZ – 100V2 nanopartikül analiz cihazı ile analiz edilmiştir.

3.7.9. Elektrokimyasal karakterizasyon

Elektrokimyasal karakterizasyon işlemlerinde Gamry Reference 3000 potansiyastat/ galvanastant ZRA cihazı kullanılmıştır (şekil 3.9).



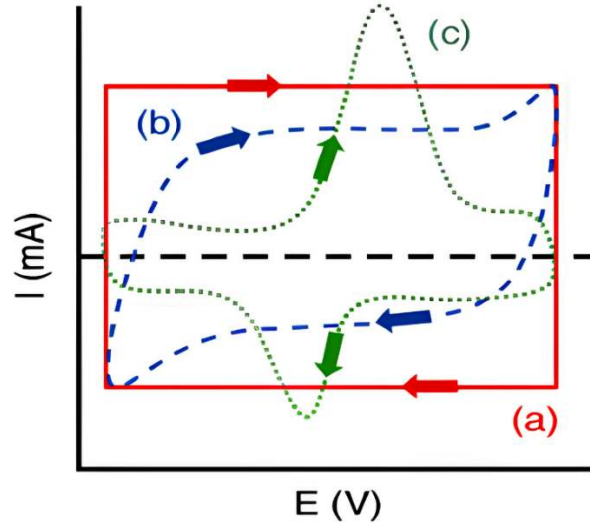
Şekil 3.9. Gamry Reference 3000 Gamry Reference 3000 potansiyastat/ galvanastant ZRA cihazı.

3.7.9.1. Döngüsel voltometrik analiz (CV)

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrotların enerji depolama süreçlerini anlamak için döngüsel voltometri sıklıkla tercih edilen bir tekniktir. Bu teknikte, uygulanan voltaj daha önce belirlenmiş olan alt ve üst sınırlar içerisinde sabit bir hızla döngüsel olarak değiştirilir. Bu süreç içerisinde sistemde oluşan akım tepkisi ölçülür. Bu teknik sayesinde süperkapasitör elektrodun ne kadar enerji depolayabildiği, yük aktarım mekanizması ve elektrokimyasal dayanıklılığı, oluşan döngüsel voltometrik şekiller sayesinde anlaşılır. Oluşan eğriler altındaki alan hesaplanarak kapasitans değeri hesaplanabilir. İki elektrotlu hücrelerde potansiyel anot ve katot arasına, üç elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasına uygulanır. Potansiyelin zamana bağlı olarak değişimi (mV/s) tarama hızı olarak da ifade

edilir. Uygulanan potansiyelin alt ve üst sınırları çalışma potansiyel penceresini oluşturur (Mohamad,2025).

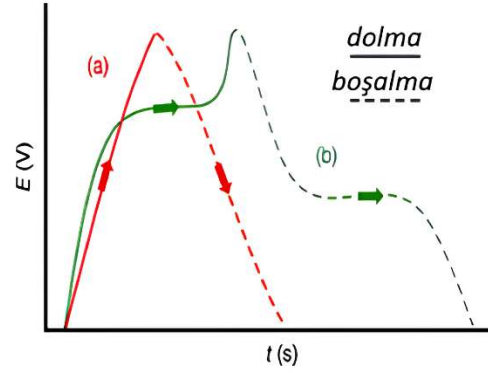
Şekil 3.10'da gösterildiği gibi ideal bir süperkapasitör dikdörtgen yapı gösterirken, EDCL'ler dikdörtgen benzeri ve simetrik, psödokapasitörlerise belirgin redoks pikleri verir (Baig vd., 2021).



Şekil 3.10. (a) İdeal kapasitör, (b) EDLC ve (c) psödo-kapasitif malzemelerin döngüsel voltammogram eğrileri (Baig vd., 2021).

3.7.9.2. Galvonastik dolma/boşalma testi (GCD)

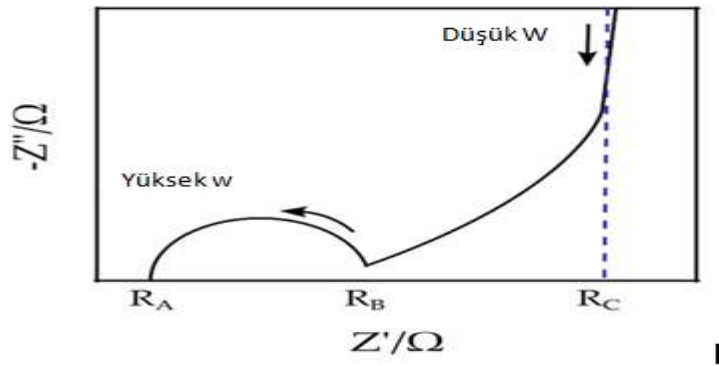
Galvonastik şarj/desarj yöntemi, süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını değerlendirmede çok sık kullanılan ve farklı sitemlere uygulanabilen bir tekniktir. Bu yöntemde, sabit akım altında belirli potansiyel aralıklarında çalışma elektrodu şarj ve desarj edilir. Elde edilen veriler potansiyelin zamana göre değişimini veren grafiklere dönüştürülür. Şekil 3.11'de EDCL ve psödokapasitörler için GCD grafiği karşılaştırmalı olarak verilmiştir. EDCL'ler bu işlem sırasında genellikle doğrusal eğriler verirken, psödokapasitörlerfaradik reaksiyonların etkisiyle doğrusal olmaktan saparlar. Bu farklılık kapasitörlerin ayırt edilmesinde önemli bir gösterge olarak değerlendirilir (Baig vd., 2021).



Şekil 3.11. (a) EDLC ve (b) psödo-kapasitif malzemenin galvanostatik şarj-deşarj grafikleri (Baig vd., 2021).

3.7.9.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), sistemin davranışını anlamak için küçük genlikli AC voltajı geniş bir frekans aralığına uygulanır. Sanal (OY) ve gerçek (OX) kısımdan oluşan Nyquist grafikleri oluşur. Tüm EIS spektrumlarında yüksek ve orta frekans aralığında yük transferine ait yarı daire karakteristiği ve iyon difüzyonunu temsil eden düşük frekans bölgesinde Warburg bileşeni gözlemlenir. Kapasitörlerin teoride Nyquist grafiğinde sanal eksene paralel bir çizgi göstermesi beklenirken, pratikte grafikler genellikle Warburg difüzyonu ve psödo-kapasitif iyon difüzyonu arasındaki mekanizmalara karşılık gelen, gerçek eksenle 45-90° açı yapan bir çizgi sergiler (Baig, 2021; Sunil, 2021; Negroiu, 2022). Nyquist eğrileri açık devre potansiyelinde, 5 mA ms AC akım uygulanarak değişen frekanslarda alınmıştır. Nyquist eğrileri bir süperkapsitörün özelliğini belirlemede oldukça önemlidir. Eğri eğimi 45°'den ne kadar fazla olursa süperkapsitör özellik de o kadar fazladır denilebilmektedir.



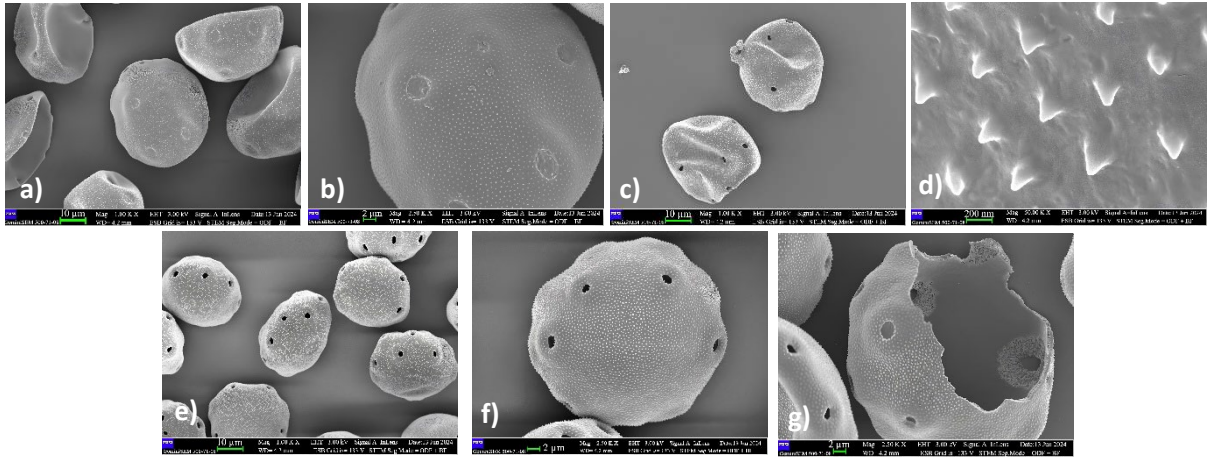
3.12. EDLC süperkapsitörler için tipik bir Nyquist grafiğinin şematik gösterimi (Hedayati vd.,2023).

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Sporopollen Ekzin Kapsüllerin Eldesi

Ceviz poleni, aseton ve fosforik aside dayalı bir dizi yıkama ve ekstraksiyon işlemiyle boşaltılmıştır. Alerjik reaksiyonlara neden olabilecek protein içeriği, KOH ile yapılan bir işlemle giderilmiştir. Her işlem sonrasında SEM ölçümleri, BET yüzey alanı analizi, CHNS analizi, XPS ölçümleri, SDS PAGE testi ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Ham ceviz poleni (J), SEM görüntülerinde baskın olarak küresel ile hafif oval arasında değişen bir morfoloji sergilemiş; çok gözenekli açıklık düzeni ve belirgin retiküler ekzine mimarisi ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.1. a-b). Belirlenen polen boyutlarının 38–42 μm aralığında olması ve gözenek yapıları, literatürde bildirilen morfolojik karakterizasyon verileriyle tam uyum göstermektedir (Acarsoy Bilgin, 2022). SEM ölçümlerinin görüntüdeki en geniş eksenini yansıttığı ve eleme sırasında etkin boyutun parçacık yönelimine bağlı olduğu göz önüne alındığında, 38 μm 'lik elekten geçen fraksiyonda 38–42 μm aralığının gözlenmesi beklenen bir durumdur. Bu morfolojik parametreler, ekstraksiyon sonrasında meydana gelen yapısal değişimlerin değerlendirilmesi için temel bir referans oluşturmuştur.



Şekil 4.1. Sporopollenin ekzine kapsülü hazırlanması sırasında ceviz polenin morfolojik değişimini gösteren SEM görüntüleri: (a, b) işlem görmemiş polen taneleri (J); (c, d) lipidlerin uzaklaştırılmasının ardından elde edilen asetonla yağdan arındırılmış polen; (e, f) ardışık KOH ve H_3PO_4 işlemleri sonrasında elde edilen JSEK; (g) iç boşluğu ortaya koyan kırılmış JSEK yapısı

Ardışık kimyasal işlemlerle elde edilen JSEK’lerde yapılan SEM analizi, polenin iç bileşenlerinin (intin ve sitoplazmik içerik) büyük ölçüde uzaklaştırıldığını ve sporopollen temelli ekzin kabuğunun baskın hale geldiğini açıkça göstermiştir (Şekil 4.1. e-f). Bu aşamada polen boyutunda kısmi bir küçülme ve

yüzeydeki gözenek ve olukların daha belirgin hâle gelmesi, iç hacmin boşaltılmasıyla uyumlu bir morfolojik dönüşüme işaret etmektedir. Bununla birlikte bazı kapsüllerde sınırlı yapısal çökme gözlenmiştir. Bu deformasyon, içeriğin uzaklaştırılmasıyla sağlanan mekanik desteğin azalmasına bağlanabilir; bu durum ince duvarlı, içi boş kapsülleri özellikle kurutma veya vakum koşulları altında deformasyona daha duyarlı hâle getirmektedir. Bu nedenle söz konusu durum başarısız bir ekstraksiyonun göstergesi olarak değil, içi boş kapsüllerin oluşumuna eşlik edebilen yapısal bir hassasiyet olarak değerlendirilmelidir.

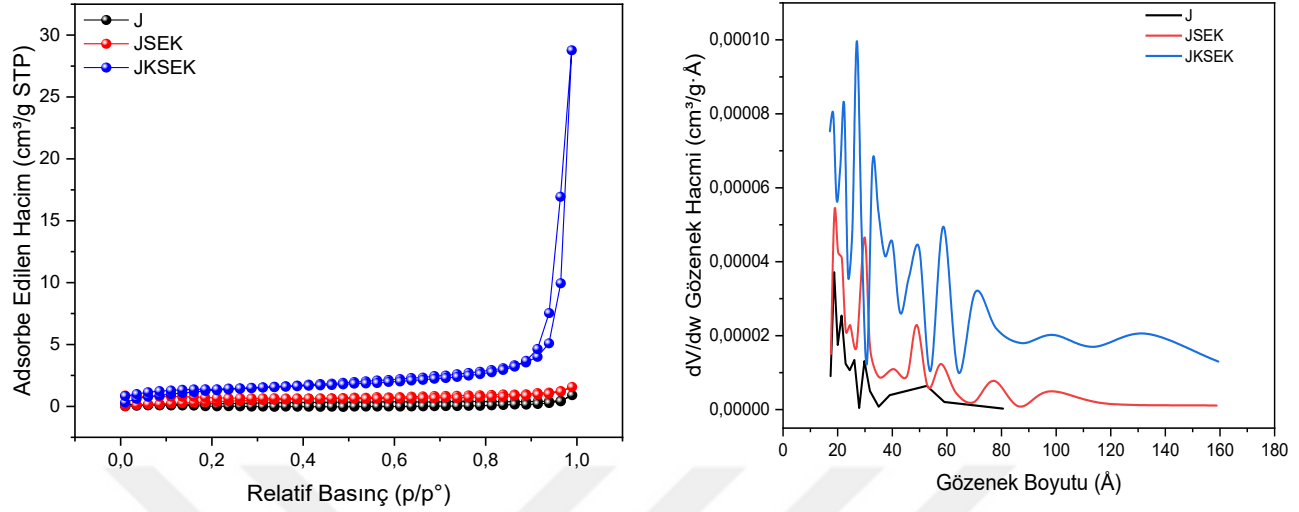
KOH ile işlem görmüş kapsüllerde (KJ), polen boyutunda belirgin bir değişim olmaksızın çökme eğiliminin arttığı gözlenmiştir. Bu bulgu, alkali basamağın kalan iç bileşenlerin uzaklaştırılmasını iletirken kapsül duvarının mekanik dayanımını göreceli olarak azaltabileceği gerçeğiyle uyumludur. Önceki çalışmalarda KOH aşaması sırasında ultrasonik işlem uygulanmış olsa da (Atalay vd. , 2022), bu çalışmada yapılan ön denemeler ultrasonik işlem uygulanmış kapsüllerde kırılma ve çatlama riskini önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Bu nedenle alkali aşamada ultrasonik işlem uygulanmamıştır. Böylece kimyasal saflaştırma korunurken, kapsül bütünlüğünü zayıflatabilecek mekanik stres etkin biçimde kontrol altına alınmıştır.

CHNS element analizinin sonuçları Tablo 4.1’de özetlenmiştir. İşlem görmemiş polen örneği (J) yüksek azot içeriği göstermiş olup, hesaplanan protein içeriği %24,12 olarak belirlenmiştir. Alkali işleminden sonra (KJ) protein içeriği önemli ölçüde azalarak %2,04’e düşmüştür. Ardışık işlem basamakları sonrasında elde edilen JSEC örneğinde ise bu değer %1,79’a kadar daha da gerilemiş olup, protein temelli bileşenlerin büyük ölçüde uzaklaştırıldığını göstermektedir. Kükürt içeriği de işlem görmemiş polene kıyasla belirgin bir azalma göstermiş ve minimal seviyelerde kalmıştır. Bu bulgular, kimyasal saflaştırma aşamalarının polenin iç bileşenlerini etkili bir şekilde uzaklaştırdığını ve içi boş sporopollenin ekzine kapsüllerinin başarıyla elde edildiğini doğrulamaktadır.

Tablo 4.1. Ceviz poleni örneklerinin (J, KJ ve JSEK) CHNS elementel bileşimi ve hesaplanan protein içerikleri.

Numune adı	% C	%H	%N	%S	Protein içeriği (%)
J	55,69	7,851	3,857	0,249	24,12
KJ	65,73	8,466	0,326	0,092	2,038
JSEK	59,84	7,021	0,286	0,111	1,788

Gözenek boyutu dağılım eğrileri incelendiğinde, işlem görmemiş polenin dar bir gözenek dağılımına sahip olduğu, KJ ve JSEK numunelerinde ise bu dağılımın mezogözenek bölgesine doğru genişlediği görülmektedir (Şekil 4.2). BET analizine göre polen örneklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi genel olarak Tip IV izoterm davranışı sergileyerek mezogözenekli bir yapıya (2–50 nm) sahip olduklarını göstermektedir. Numuneler karşılaştırıldığında, JSEK örneğinin belirgin şekilde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve dolayısıyla daha büyük özgül yüzey alanı ile toplam gözenek hacmi sunduğu görülürken, bunu JSEK ve en düşük değerlerle işlem görmemiş polen olan J izlemektedir. Gözenek boyutu dağılımı incelendiğinde tüm örneklerde gözeneklerin ağırlıklı olarak 20-50 Å aralığında yoğunlaştığı ve mezogözenekli yapının baskın olduğu anlaşılmaktadır. Ancak JSEK numunesinde daha yüksek pik şiddeti ve daha geniş dağılım, daha gelişmiş ve heterojen bir gözenek yapısına işaret etmektedir. Bu sonuçlar, uygulanan modifikasyon işlemlerinin polenin yüzey özelliklerini ve gözenekliliğini önemli ölçüde artırdığını ortaya koymaktadır. Elde edilen JSEK'lerin yüksek yüzey alanı ve yapısal bütünlüğü, kemoterapi ajanların oral taşınmasından (Mundargi vd., 2016) nanozim içeren akıllı hibrit sistemlerin geliştirilmesine (Xi vd.,2015) kadar geniş bir uygulama yelpazesi için gerekli morfolojik standartları fazlasıyla karşılamaktadır. Bu tür morfolojik iyileşmeler, ilaç enkapsülasyon verimliliği ve salım kinetiklerinin optimize edilmesi açısından temel bir gerekliliktir (Aylanc vd.,2025). Ayrıca bu üstün yapısal özellikler, bu kapsülleri karmaşık moleküler ayırma süreçleri için de ileri düzey adaylar haline getirmektedir. Örneğin, literatürde daha küçük polen şablonları kullanılarak ssDNA'nın seçici adsorpsiyonunun gerçekleştirildiği göz önüne alındığında (JSEK'lerin sunduğu daha yüksek iç hacim ve geliştirilmiş gözeneklilik, genetik materyal izolasyonu gibi özel alanlarda daha yüksek yükleme kapasitesi potansiyeli sunmaktadır. Bunun yanı sıra, bu malzemenin olağanüstü kimyasal ve yapısal kararlılığı, süperkapasitör elektrot tasarımı gibi ileri teknolojik uygulamalarda da başarıyla kullanılmasına olanak sağlamıştır (Atalay vd.,2020). Ticari kaynaklı alternatiflerin aksine, ceviz poleni; yerel erişilebilirlik, maliyet etkinliği ve uzun vadeli tedarik kapasitesi sayesinde sürdürülebilir bir biyokütle atığı olarak önemli bir avantaj sunmaktadır.

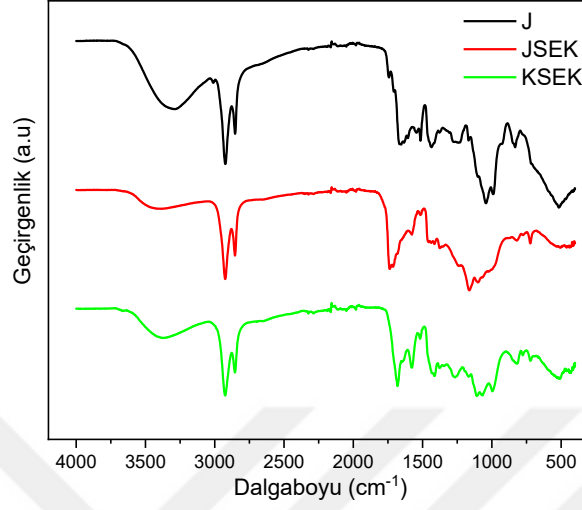


Şekil 4.2. (a) İşlem görmemiş ceviz polenine ait azot adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi ve (b) BJH yöntemi ile hesaplanan gözenek boyutu dağılımı.

Şekil 4.3’de verilen FT-IR spektrumları işlem görmemiş polen örneğinde belirgin olan Amid I ($\approx 1650-1660\text{ cm}^{-1}$) ve Amid II ($\approx 1540\text{ cm}^{-1}$) bantlarının alkali işlem aşamasında önemli ölçüde zayıfladığını, bu basamağın protein/peptit kökenli bileşenlerin uzaklaştırılmasına etkili biçimde katkı sağladığını göstermektedir. Ardışık işlemler sonrasında JSEK örneğinde bu bantların minimal seviyelere düşmesi, protein giderme sürecinin başarısını moleküler düzeyde doğrulamaktadır. Bu durum, sporopollenin mikro-taşıyıcıların klinik uygulamalarda biyoyumlu ve güvenli bir profil sergileyebilmesi için kritik bir ön koşuldur (Xi vd.,2025).

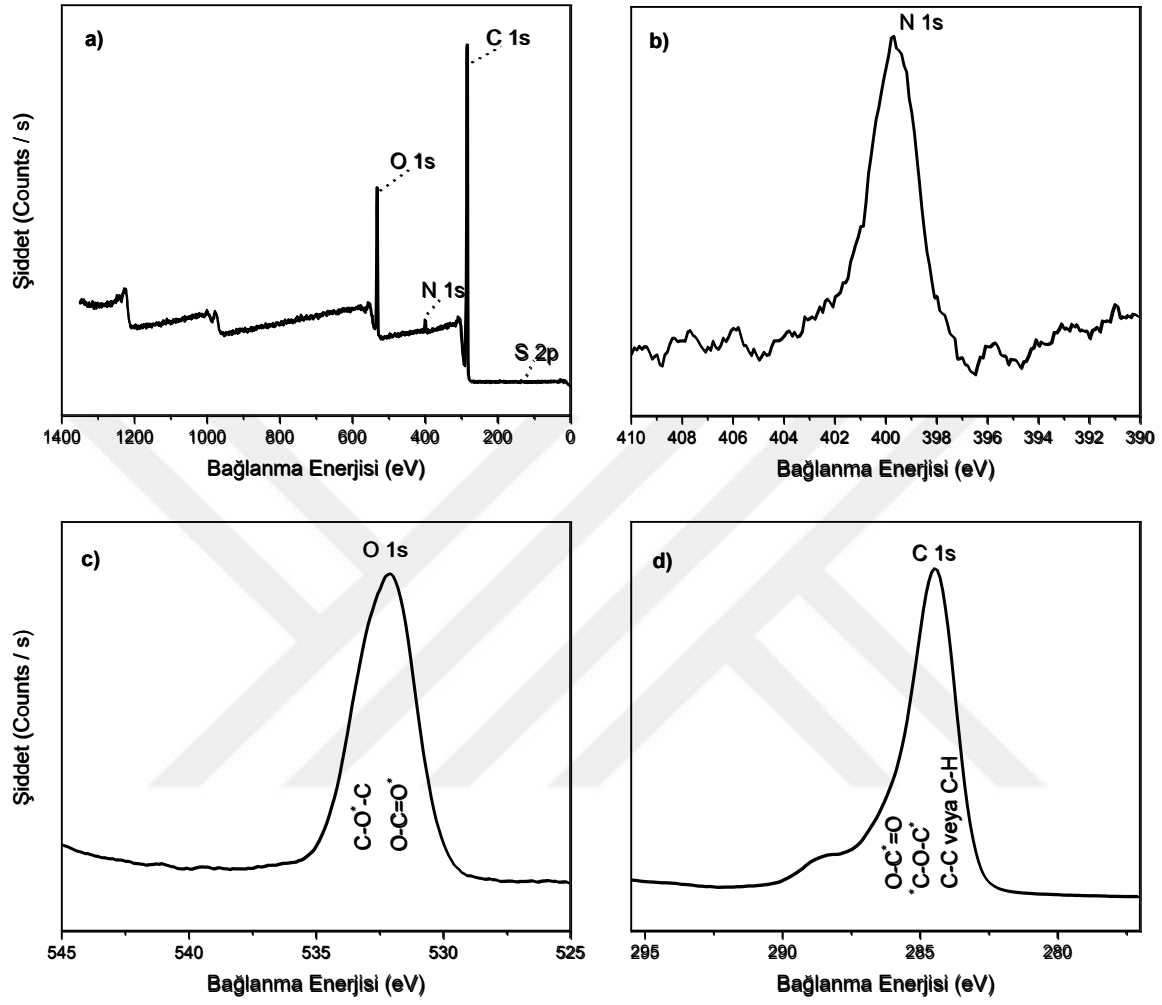
İşlem basamakları boyunca alifatik (açık zincirli, aromatik olmayan hidrokarbon yapıları) bileşenlerle ilişkili C–H gerilme bantlarında ($2800-3000\text{ cm}^{-1}$) gözlenen değişimler, lipofilik (yağ seven, apolar) bileşenlerin azalması ve/veya ekzin matrisi içerisindeki görece bileşimsel değişimlerle uyumludur. Buna karşılık $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş O–H bandının tamamen kaybolmaması, saflaştırma sürecinin iç bileşenleri hedef almasına rağmen ekzin duvarının temel oksijenli fonksiyonel gruplarını tamamen ortadan kaldırmadığını göstermektedir.

Bu fonksiyonel grupların korunması, elde edilen kapsüllerin ilaç yükleme kapasitesi ve yüzey etkileşimleri için gerekli kimyasal aktiviteyi sürdürdüğünü kanıtlamaktadır (Mundargi vd., 2016). Sonuç olarak FT-IR sonuçları, cevizpolenin hem alerjenik proteinlerden arındırıldığını hem de yapısal işlevselliğinin bozulmadan korunduğunu doğrulamaktadır.

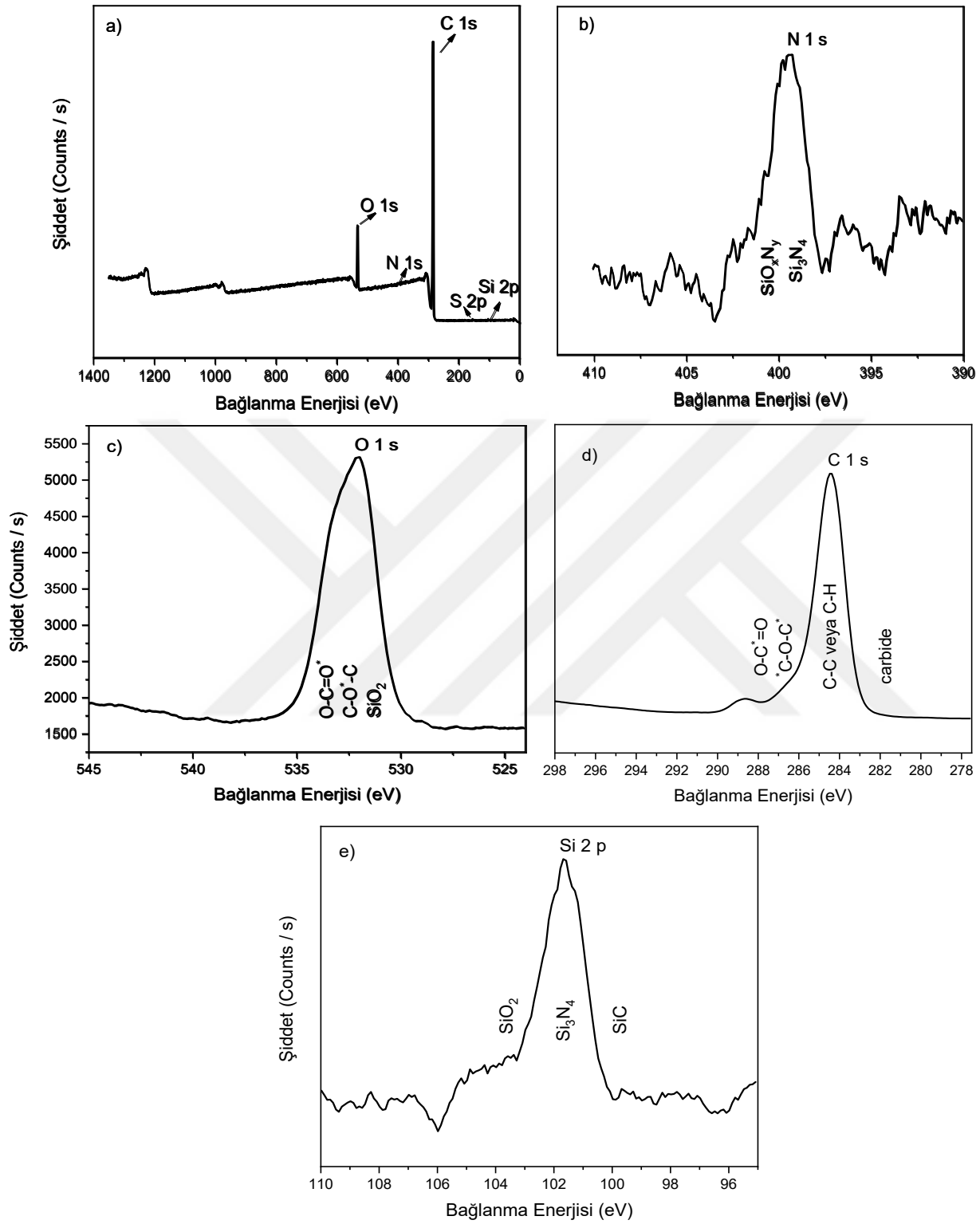


Şekil 4.3. J, JSEK ve KSEK örneklerinin FT-IR spektrumları.

İşlem görmemiş polen kapsüllerinden içi boşaltılmasının ardından KOH ile muamele sonrası proteinlerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. SEK ve KSEK numuneleri için genel ve ayrıntılı XPS spektrumları sırası ile Şekil 4.4 ve 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.4. SEK örneğine e ait XPS spektrumları a) Genel tarama b) N 1s c) O 1s ve d) C 1s spektrumları.

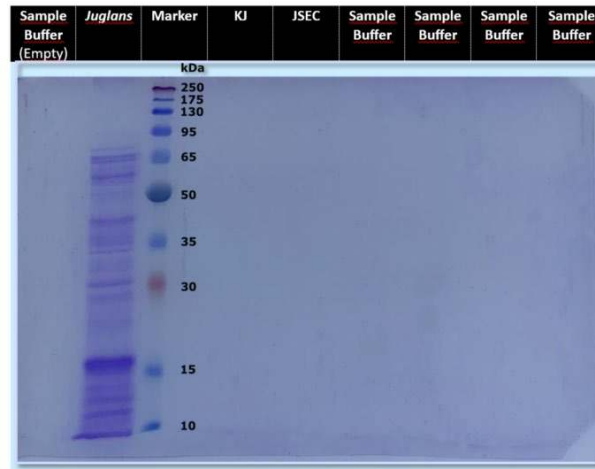


Şekil 4.5. KSEK örneğine ait XPS spektrumları a) Genel tarama b) N 1s c) O 1s d) C 1s e) Si2p yüksek çözünürlüklü spektrumları.

Analiz sonuçlarına göre, ham SEK yapısında %2,45-2,46 olan azot (N1s) oranı, bazik reflux işlemi sonrasında KSEK numunesinde %0,65'e düşmüştür. Bu durum, yapıda bulunan protein ve amino asit kalıntılarının yaklaşık %73 oranında başarıyla uzaklaştırıldığını ve "proteinsiz" iskelet yapısının elde edildiğini kanıtlamaktadır. Yapıdaki proteinlerin ve kükürt içeren safsızlıkların giderilmesine paralel olarak, karbon (C1s) oranı %78,06'dan %84,95'e yükselmiştir. KSEK örneğinde gözlemlenen %1,27-%1,55 oranındaki silisyum (Si2p) sinyali, KOH ile yapılan sıcak reflux işlemi sırasında cam ekipmanlardan (borosilikat) kaynaklanan mikroskobik düzeydeki yüzey aşınmadan kaynaklanmıştır.

Dünya Sağlık Örgütü / Uluslararası İmmünoloji Dernekleri Birliği Alerjen Adlandırma Alt Komitesi'ne göre, bugüne kadar ceviz poleni için saflaştırılmış herhangi bir alerjen resmi olarak karakterize edilmemiştir. Bununla birlikte, karşılaştırmalı analizler, ceviz ile aynı takıma ait olan *Betula* cinsinin başlıca alerjeninin, ceviz poleninde tanımlanan Jug r 5 (20 kDa) ile benzer şekilde Patojene Bağlı (PR) protein aktivitesi gösterdiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, *Betula pendula*'nın minör alerjeni bir profilin olarak sınıflandırılmakta olup, Jug r 7 (13 kDa) ile yapısal benzerlik göstermektedir.

Bu spesifik alerjenik protein fraksiyonları, işlem görmemiş ceviz polen ekstraktının (J) protein profilinde tutarlı bir şekilde tespit edilirken, analiz edilen işlenmiş polen örneklerinde, özellikle KJ ve JSEC'te, karşılık gelen herhangi bir protein bandı gözlenmemiştir (Şekil 4.6). İşlenmiş örneklerde bu bantların yokluğu, uygulanan kimyasal işlem protokollerinin hem PR-proteinlerinin hem de profilinlerin konsantrasyonlarını SDS-PAGE'in tespit sınırlarının altına indirecek şekilde başarılı olduğunu doğrulamaktadır. Bu durum, içi boş mikrokapsüllerin geliştirilmesi için gerekli olan deproteinleşmenin sağlandığını göstermektedir.

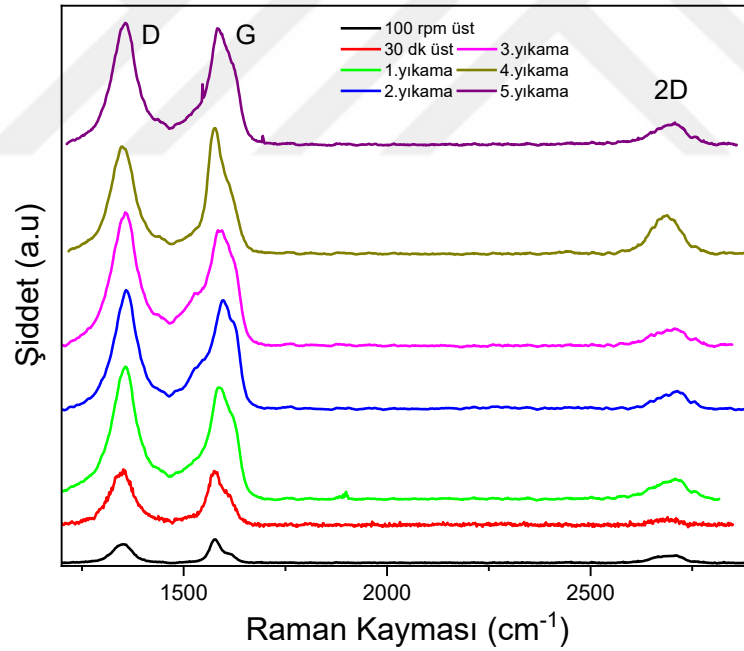


Şekil 4.6. Ham ceviz poleni (J) ve kimyasal olarak işlenmiş örneklerin (KJ ve JSEC) SDS-PAGE profilleri.

4.2. GO Kaplı SEK'lerin Modifikasyonu

Bu tez kapsamında doğal polenlerden elde edilen SEK'lerin farklı uygulamalarda kullanılabilmesi için, yüzeyleri GO ile modifiye edilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle burada grafit elektrottan birkaç tabakalı GO saflaştırılmasında izlenen aşamalar sonucunda elde edilen GO'ların bulguları verilmiştir.

Elektrokimyasal sonrası elde edilen ilk ürün kimyasal ve boyutsal olarak heterojen bir yapıya sahip olduğundan, homojen ve saf GO elde etmek için yıkama işlemleri Bölüm 3.2'de verildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ekfoliasyon işlemi sonucunda 0,1 M H₂SO₄ elektrolit ortamında elde edilen ürünün saflaştırma adımları sonrası elde edilen Raman spektrumları (Şekil 4.7) ve veriler Tablo 4.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 4.7. Eksfoliasyon sonrası saflaştırma adımlarından elde edilen numunelerin Raman spektrumları.

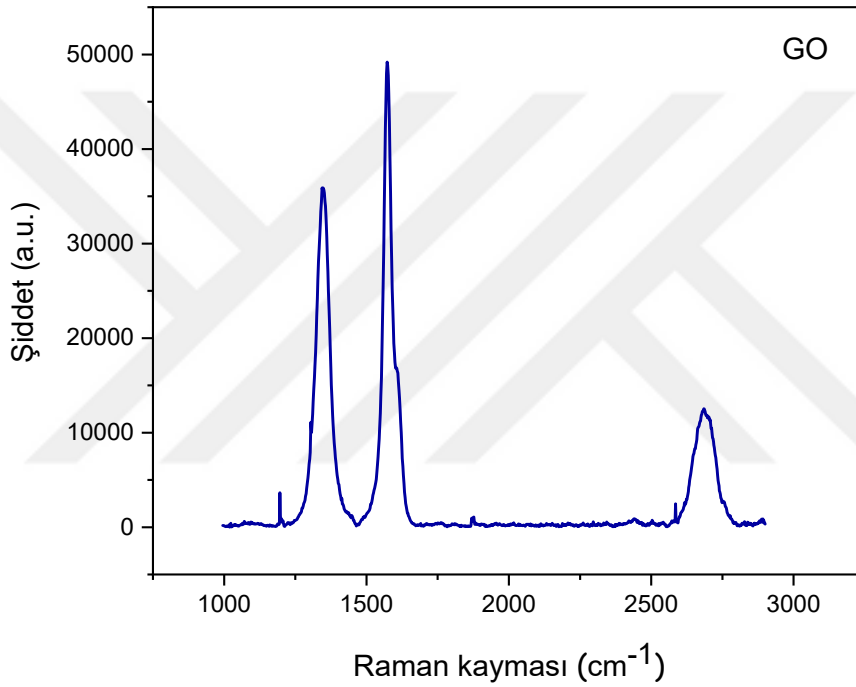
Tablo 4.2. Eksfoliasyon sonrası saflaştırma adımlarından elde edilen numunelerin Raman analiz sonuçları.

Numune adı	DPik konumu	GPik konumu	2DPik konumu	D için FWHM (cm ⁻¹)	G için FWHM (cm ⁻¹)	2D için FWHM 2D (cm ⁻¹)	DPik alanı	GPik alanı	2DPik alanı	I _D /I _G (cm ⁻¹)	I _{2D} /I _G (cm ⁻¹)
1000rpm üst	1352	1578	2698	54	32	3	144912	147252	21449	0,9	0,1
30 dk üst	1358	1586	2718	56	64	3	478710	418999	41940	1,1	0,1
1.yıkama	1356	1588	2721	57	66	57	744243	685834	86713	1	0,1
2.yıkama	1358	1598	2714	55	61	54	1,63x10 ⁶	1,57x10 ⁶	258884	1	0,1
3.yıkama	1356	1594	2707	59	65	53	954549	797819	90728	1,1	0,1
4.yıkama	1348	1578	2688	62	53	61	800170	880802	259627	0,9	0,2
5.yıkama	1354	1579	2707	51	31	51	175660	231148	24801	0,8	0,1
15dkhomojeniz.	1344	1573	2684	50	30	76	792955	841350	436325	0,9	0,5

Elde edilen bu üst faz, tabaka kalınlıklarına göre bir ayırma yapmak amacıyla 1700 rpm'de 30 dakika boyunca ultrasantrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamada, flake morfolojisindeki yeniden düzenlenme ve mekanik gerilme etkileri nedeniyle, Raman spektrumlarında I_D/I_G oranının 1,1 seviyesine yükseldiği görülmüş; bu durum ultrasantrifüj işleminin kenar kusurlarını ve oksijenli fonksiyonel grupların düzensizliğini artırarak yapıya ek defekt kazandırdığını göstermiştir. Ultrasantrifüj sonrası elde edilen süspansiyon, ortamdan sülfat iyonlarını uzaklaştırmak ve kimyasal saflı artırmak amacıyla 10 kat saf su ile seyreltilmiş ve ardından 1700 rpm'de ardışık yıkama döngülerine alınmıştır. Yıkama serisinin ilk üç basamağında I_D/I_G oranının 1,0-1,1 aralığında seyretmesi, sistemin hala heterojen özellikte olduğunu ve ekfoliasyon sonrasında oluşan kusurların belirli düzeyde korunduğunu göstermiştir. Buna karşın 4. ve 5. yıkamalardan itibaren I_D/I_G oranının sırasıyla 0,9 ve 0,8 değerlerine düşmesi, yıkama işlemlerinin zayıf bağlı oksijenli grupları ve amorf karbon fraksiyonlarını sistemden uzaklaştırarak daha düzenli sp² yapıların zenginleşmesine katkı sağladığını ortaya koymuştur. Bu aşamada ayrıca 4. yıkama örneğinde I_{2D}/I_G oranının artması, ince tabakaların sistem içerisinde daha baskın hale geldiğini desteklemektedir.

Son aşamada numunenin 15 dakika ultrasonik homojenizasyon işlemine tabi tutulması, süspansiyon içerisinde oluşan aglomeraların parçalanmasını ve ince flakelerin daha homojen dağılarak yüzeye çıkmasını sağlamıştır. Raman spektrumlarında bu işlemin etkisi oldukça belirgindir. 2D bandı belirgin şekilde güçlenmiş I_{2D}/I_G oranı 0,5 seviyesine yükselmiş ve G bandının FWHM değeri 30 cm⁻¹'e kadar düşmüştür. Bu bulgular, ultrasonikhomojenizasyon sonrası numunenin birkaç tabakalı grafen (2-5 tabaka) karakterine yaklaştığını, kristal düzenliliğinin arttığını ve sp² ağının daha bütünlüklü bir hale geldiğini göstermektedir.

Genel olarak süreç değerlendirildiğinde, elektrokimyasal ekfoliasyonla elde edilen GO/rGO karışımı yapı, santrifüj-yıkama-homojenizasyon basamakları boyunca kademeli bir şekilde rafine olmuş; kusur oranı azalırken tabaka sayısı azalmış ve nihayetinde grafene oldukça yakın yüksek kaliteli ince flakeler elde edilmiştir. Raman spektrumlarında gözlenen sistematik değişimler, uygulanan çok aşamalı saflaştırma stratejisinin malzeme kalitesini anlamlı biçimde artırdığını açıkça ortaya koymaktadır.

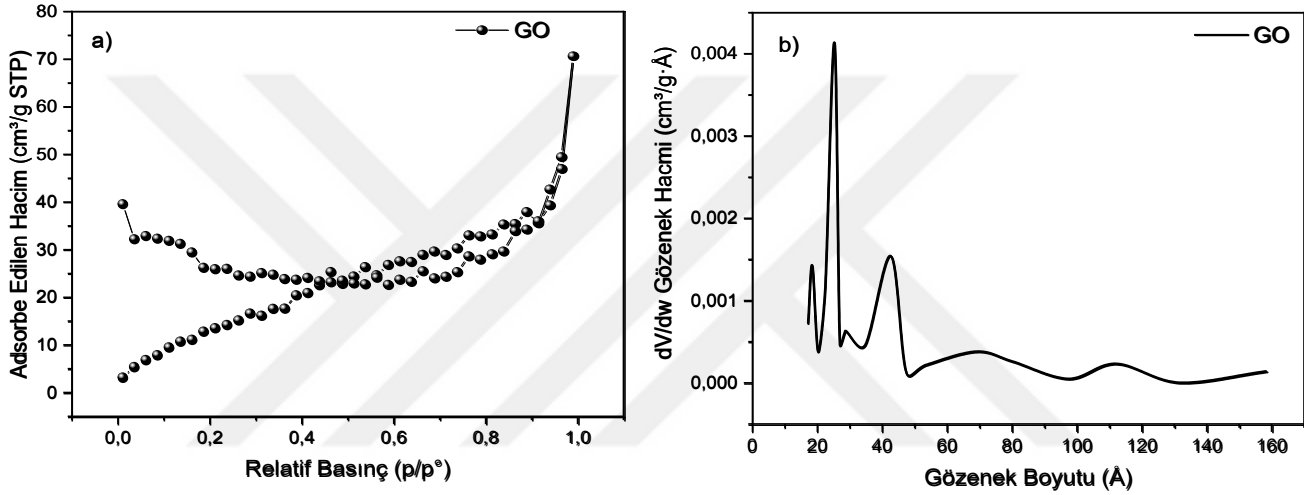


Şekil 4.8. Saflaştırma adımları sonrası elde edilen GO için Raman spektrumu.

Şekil 4.8’de GO için raman spektrumu verilmiştir. Grafen yapısındaki kusurları gösteren 1350 cm^{-1} civarındaki D bandı, sp^2 hibritleşmesinden kaynaklı 1500 cm^{-1} civarındaki G bandı ve grafen katman sayısını gösteren 2700 civarındaki 2D bantları görülmüştür. I_D/I_G oranı GO için belirtilen 1 değerine yakın değer göstermiştir.

GO numunesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, izotermi Tip IV karakteri gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.9). Tip IV izotermi genellikle mezogözenekli malzemelere (2-50 nm) özgüdür ve kapiler yoğunlaşma olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında gözlenen histerezis döngüsü, malzemenin mezogözenekli yapısını desteklemektedir. Relatif basıncın (P/P_0) özellikle 0.8-1.0 aralığında hızlı artış göstermesi, yapıda büyük

gözeneklerin veya tabakalar arası boşlukların bulunduğunu göstermektedir. Bu durum grafen oksit tabakalarının düzensiz istiflenmesinden kaynaklanan gözenek oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Gözenek boyutu dağılımı incelendiğinde ise numunenin yaklaşık 20-40 Å aralığında belirgin gözenek boyutlarına sahip olduğu görülmektedir. Bu değerler mezogözenek bölgesine karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuçlar, GO numunesinin mezogözenek ağırlıklı heterojen bir gözenek yapısına sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.9. (a) GO 'ya ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) BJH yöntemi ile hesaplanan gözenek boyutu dağılımı.

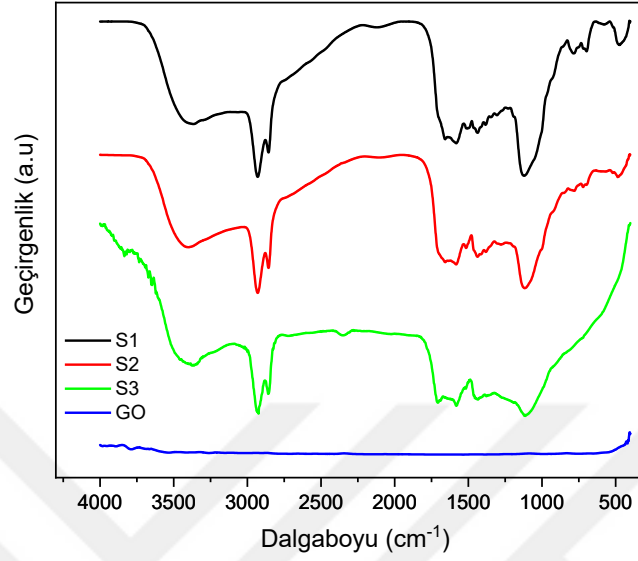
GO'nun doğrudan SEK üzerine kaplamasının doğrudan olamayacağını yaptığımız denemeler göstermiştir. Bu nedenle GO yüzeyinin APTES (3-aminopropiltrietoksi silan) ile modifikasyonuna karar verilmiştir. Polen silan ile modifikasyonunu (S1) ve ardından GO ile kaplandıktan (S3) sonra başlangıçtaki kimyasal kompozisyonun değişimi Tablo 4.3'de ki CHNS sonuçlarından net bir şekilde görülmektedir. İşlem görmemiş polen örneğinde %0,286 olan azot (N) miktarının, silan modifikasyonu sonrası %1,70 seviyesine çıkması silan yapısında azot olması ve modifikasyon sırasında polen yüzeyine bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Silan modifikasyonu sonrası polen ve GO çözeltisi 24 saat karıştırıldıktan (S2) sonra karbon oranında ki küçük artış kaplamanın kısmen gerçekleştiğini göstermektedir. Sürecin en kritik aşaması olan hidrotermal işlem (S3) sonucunda, karbon (C) içeriğinin %57,13'ten %66,11'e yükseldiği, buna karşılık azot oranlarının minimum seviyeye indiği gözlenmiştir. Karbon oranındaki bu belirgin artış, hidrotermal koşullar altında GO yapısındaki oksijenli fonksiyonel

grupların uzaklaşarak yapının indirgenmiş grafen oksit (rGO) formuna dönüştüğünü ve polen-silan-rGO kompozit yapısının başarıyla sentezlendiğini kanıtlamaktadır. Polen yüzeyinin PDA ile kaplanması (P3) sonucunda özellikle azot içeriğinde artış gözlemlendiği anlaşılmaktadır. Bu durum PDA yapısında bulunan amin gruplarından kaynaklanmakta olup yüzey modifikasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir. P3 yüzeyinin grafen oksit (GO) ile kaplanması (P6) sonucunda karbon ve oksijen içeriğinde değişim meydana gelmiştir. Bu değişim GO yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel gruplardan kaynaklanmakta olup, GO kaplamasının gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 4.3. Polenin silan ile modifikasyonunu (S1) ve ardından GO ile kaplandıktan (S3) sonraki kimyasal kompozisyonu.

Numune adı	% C	%H	%N	%S
GO	62,8	1,74	2,56	3,98
S1	52,85	7,62	1,70	-
S2	57,13	6,98	1,31	-
S3	66,11	6,99	0,48	-
P3	56,77	6,47	1,45	-
P6	61,12	7,72	-	0,56

Şekil 4.10'da S1, S2, S3 numunelerinin FT-IR spektrumları görülmektedir. S1, S2 ve S3 numunelerinde 1480 cm^{-1} de görülen pik mono ve trifonksiyonel silan moleküllerinde bulunan C-H deformasyon titreşimine bağlıdır (Raji vd., 2018). Ayrıca S3 de görülen 1105 ve 1469 cm^{-1} deki pikler C-O bükülme titreşimlerine, 1701 cm^{-1} deki pik C=O gerilmesine, $2887-2937\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C-H gerilmesine ve 3370 cm^{-1} deki pik, ise O-H gerilmesine bağlıdır (Laçın vd.,2020). Bu pikler karakteristik GO pikleri ile uyuşmaktadır. Dolayısıyla S3 numunesinin GO ile kaplandığı FT-IR sonuçları ile de desteklenmiştir.



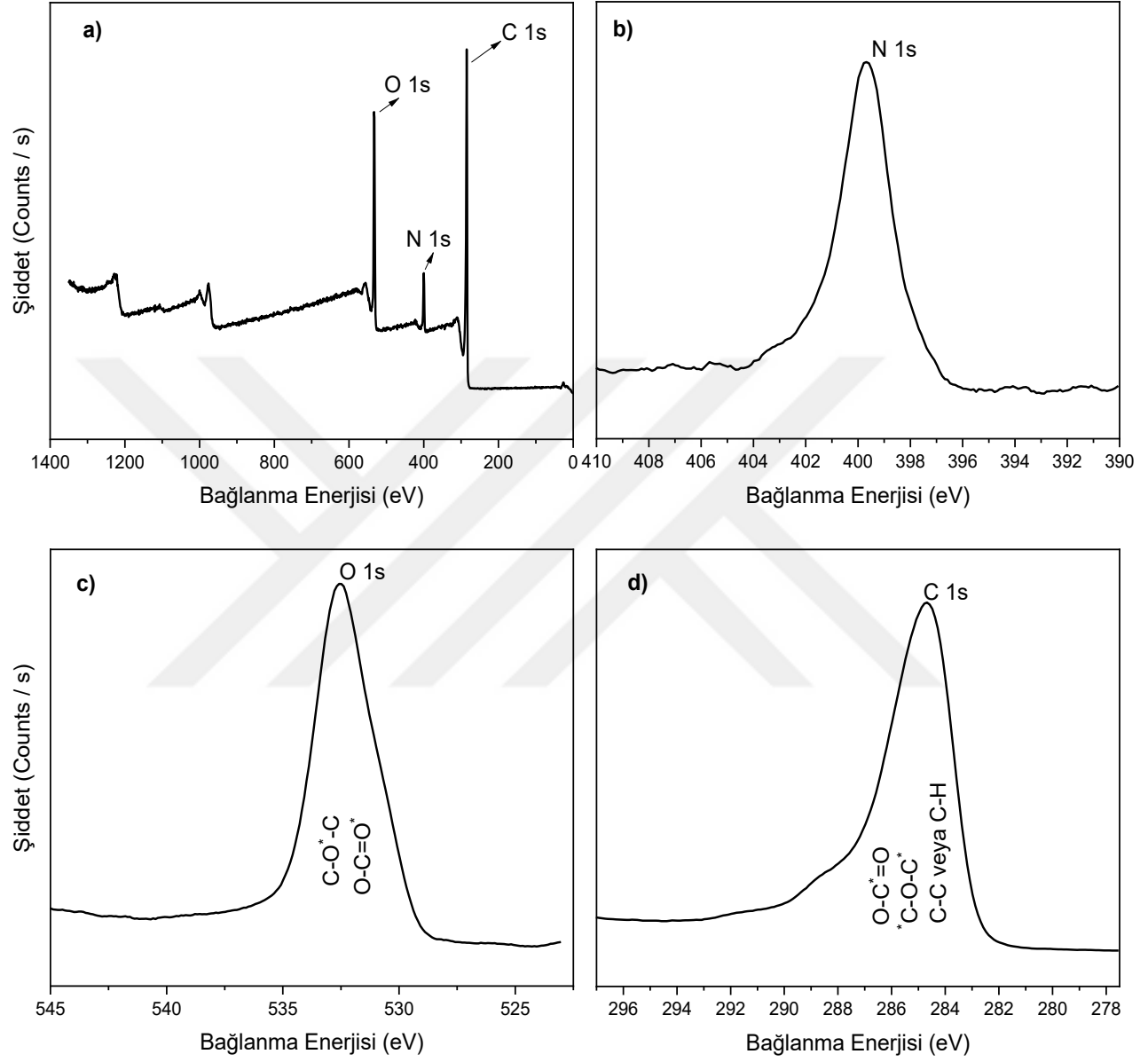
Şekil 4.10. S1, S2 ve S3 numuneleri FT-IR spektrumları.

Tablo 4.4’de farklı aşamalar için belirlenen yüzey yük sonuçları sunulmuştur. Zeta potansiyeli JSEK için -75,2 olarak ölçülmüştür. Silan ile modifiye (S1) edildikten sonra bu değer -63,9 değerine düşmüştür. Silanlama sonrası yüzeye amin gruplu silan kullanıldığında yüzey yükü pozitif yönde kaymış ve zeta potansiyeli daha yüksek değerlere ulaşmıştır. GO için ölçülen değer (-36,6) literatürde belirtilen değer aralığındadır. Bu değer oksijenli fonksiyonel grupların varlığına işaret etmektedir (Li vd., 2014). S3 numunesine bakıldığında zeta potansiyelinin JSEK numunesine göre pozitif yöne kayması mikrokapsül yüzeyine GO’ nun tutunduğunu ve kaplamanın gerçekleşen değişim ile kısmen doğrulamaktadır. P3 numunesinde polen yüzeyinin PDA (polidopamin) ile kaplanması sonucunda (P3) zeta potansiyeli -84,1 mV değerine düşerek daha negatif hale gelmiştir. P6 numunesinde ise P3 örneğinin yüzeyi grafen oksit (GO) ile kaplanmış ve zeta potansiyeli -73,3 mV olarak ölçülmüştür. GO kaplaması sonrasında yüzey yükünün başlangıç değerine yakın bir değere geldiği görülmektedir. Bu durum GO tabakasının yüzey özelliklerini değiştirerek zeta potansiyelinde kısmi bir artışa neden olduğunu göstermektedir.

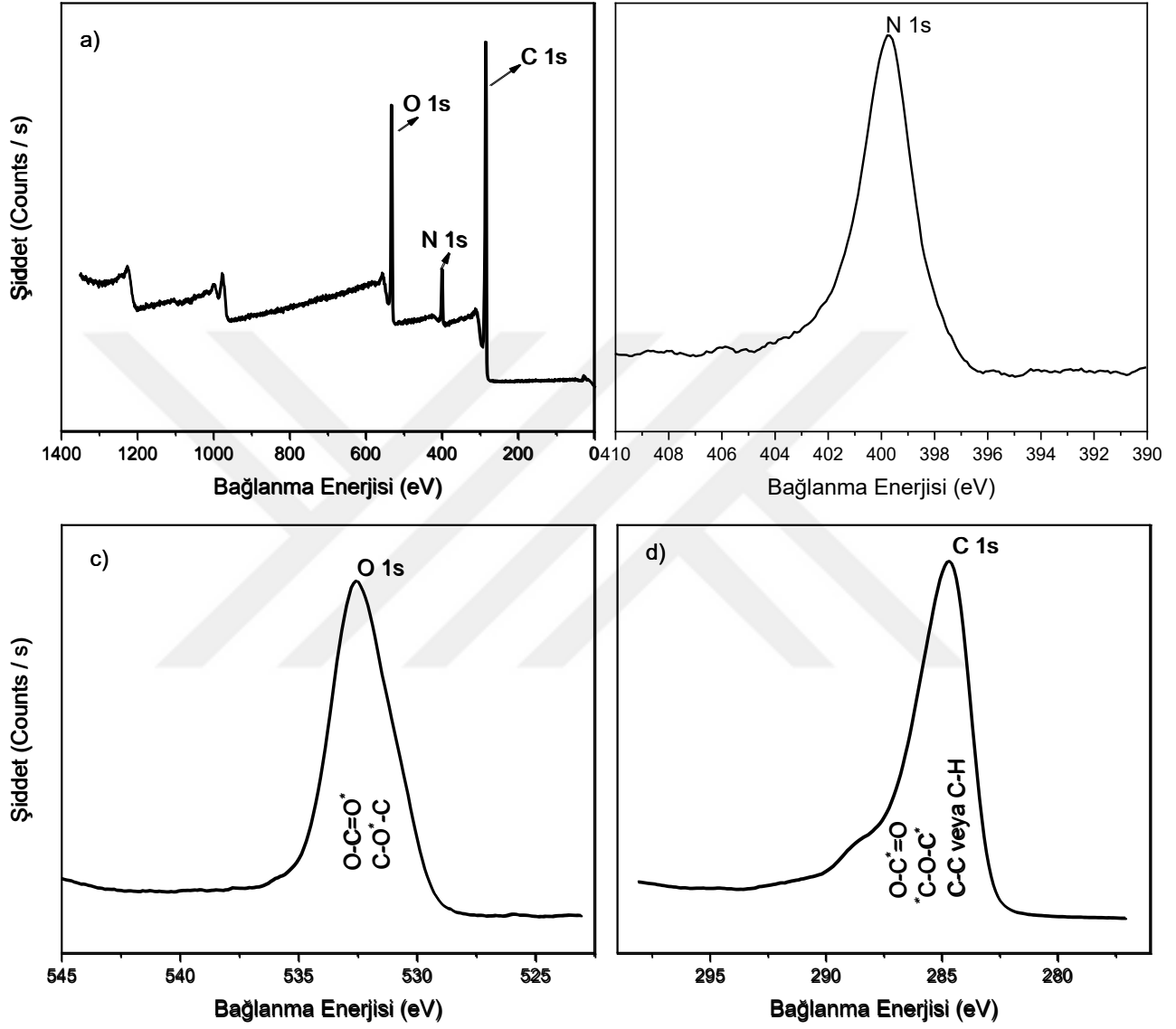
Tablo 4.4. Polen yüzeyi modifikasyon ve kaplama sonrası zeta potansiyel değişimi.

Numune adı	Zeta potansiyeli (mv)
JSEK	-75,2
GO	-36,6
S1	-63,9
S2	-46,2
S3	-55,7
P3	-84,1
P6	-73,3

İlaç taşınımı ve enerji depolama uygulamaları için gerçekleştirilen iki farklı yüzey modifikasyonu, yapılarında yer alan azot ve silisyum karakteristik elementlerin takibi ile doğrulanmıştır (Şekil 4.11 ve 4.12). İlaç taşınımı için SEK PDA (polidopamin) ile önce modifiye edildi. 80 mg tris-HCl 50 ml saf su içerisinde çözündürüldü. Bu çözeltiye 25 mg SEK ilave edildi. Homojen olana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Aynı çözeltiye 100mg PDA eklendi ve 3 saat hafif çalkalandı. PDA ve tris kalıntılarını gidermek için 25µm elekten yıkama işlemi gerçekleştirildi. Yıkama sonrası elde edilen malzeme 50 ml GO çözeltisi içerisine eklendi ve 3saat çalkalandı. Ardından yıkayıp liyofilizatörde kurutuldu. PDA-PEGSEK numunesinde azot (N 1s) oranının %8,50 seviyelerine çıkması, yüzeyin azot bakımından zengin polidopamin tabakasıyla homojen olarak kaplandığını göstermektedir. GO kaplaması sonrası azot sinyali %76'ya hafifçe gerilemiştir. Bu, birkaç tabakalı ince bir GO örtüsünün varlığına işaret eder.

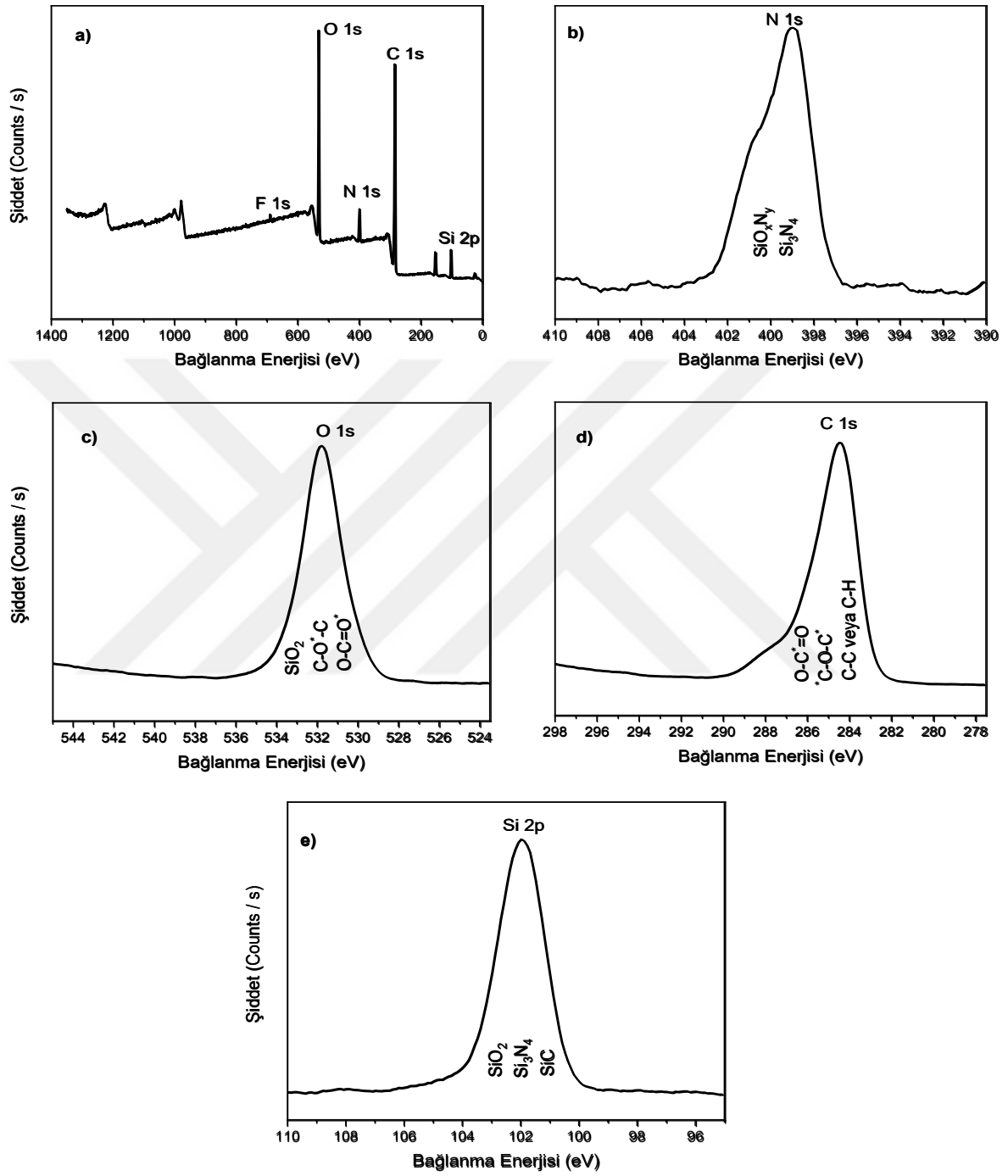


Şekil 4.11. PDA-PEGSEK örneğine ait XPS spektrumu a) Genel tarama b) N 1s, c) O 1s ve d) C 1s yüksek çözünürlüklü spektrumları.

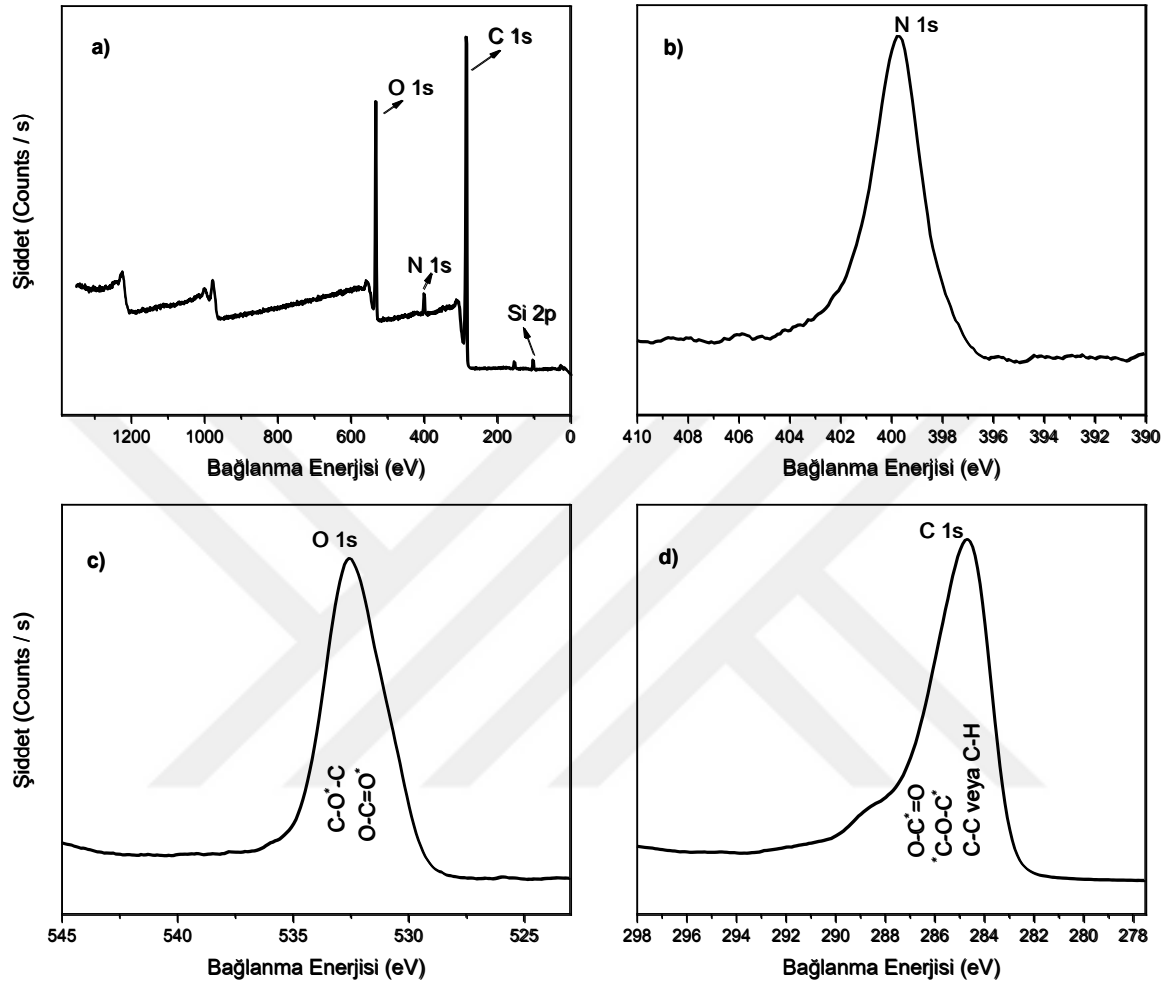


Şekil 4.12. GO-PDA-PEGSEK örneğine ait XPS spektrumu a) Genel tarama b) N 1s, c) O 1s ve d) C 1s yüksek çözünürlüklü spektrumları.

APTES ile fonksiyonelleştirme sonrası Si-PEGSEK numunesinde silisyum (Si2p) oranının %13,29 seviyelerine ulaşması, yüzeyde yoğun bir silan tabakası oluşumunun göstergesidir (Şekil 4.13 ve 4.14).



Şekil 4.13. Si-SEK örneğine ait XPS spektrumu a) Genel tarama b) N 1s, c) O 1s, d) C 1s ve e) Si 2p yüksek çözünürlüklü spektrumları.



Şekil 4.14. GO-Si-SEKörneği'ne ait XPS spektrumu a) Genel tarama b) N 1s, c) O 1s ve d) C 1s yüksek çözünürlüklü spektrumları.

GO tabakalarının yüzeye entegrasyonu, alttaki fonksiyonel grupların XPS sinyallerindeki azalma ile tespit edilmiştir (Tablo 4.5).

Tablo 4.5. Farklı mikrokapsüllerin XPS elemental analiz sonuçları (Ağırlık %).

Numune Adı	C1s (%)	O1s (%)	N1s (%)	Si2p (%)	S2p (%)
SEK	78,70	18,50	2,46	-	0,35
PDA-PEGSEK	66.94	24.83	823	-	-
GO-PDA-PEGSEK	67,53	24,90	7,56	-	-
Si-PEGSEK	54,42	25,60	6,69	13,29	-
GO-Si-PEGSEK	70,45	22,49	3,30	3,76	

Sonuç olarak, XPS analizleri, mikrokapsüllerin her bir modifikasyon ve kaplama adımını sayısal olarak doğrulamaktadır. Gerçekleştirilen yüzey fonksiyonelleştirmeleri; PDA-PEGSEK numunesinde azot oranının %7,56 seviyelerine çıkmasıyla polidopamin tabakasının varlığını, Si-PEGSEK numunesinde ise silisyum oranının %13,29'a ulaşmasıyla yoğun silan tabakası oluşumunu kesin olarak kanıtlamaktadır.

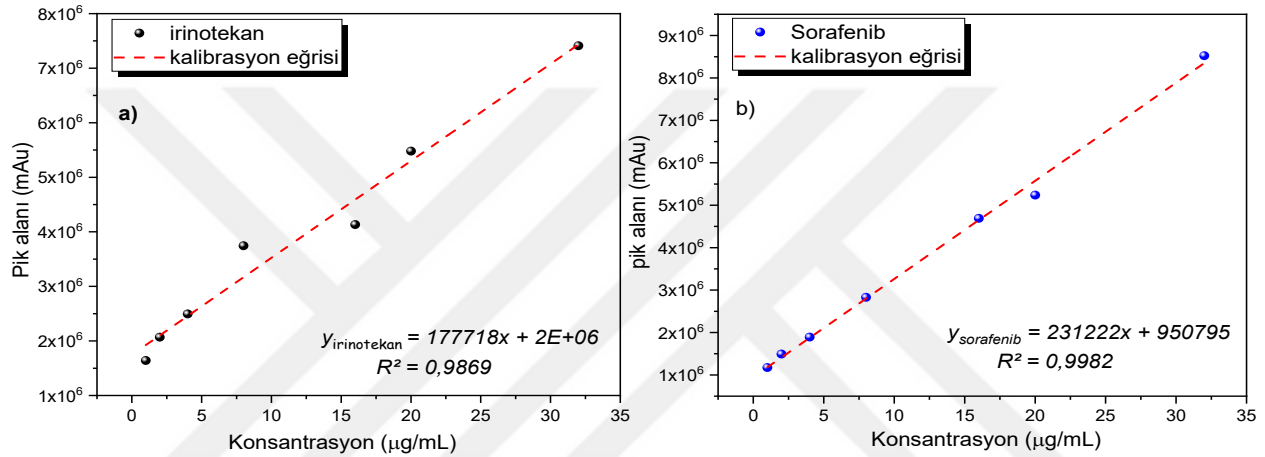
GO kaplaması sonrasında gözlenen maskeleye etkisi, alttaki silan tabakasına ait silisyum sinyalinin %13,29'dan %3,76'ya keskin düşüşü ve karbon oranının %70,45 seviyelerine gelmesiyle doğrulanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, modifiye kapsüllerin çok yönlü uygulama potansiyelini desteklemektedir: Si ile modifiye edilmiş ve GO ile kaplanmış KSEK yapıları, yüksek karbon içeriği (%70,45) ve gözenekli yapıları sayesinde elektrokimyasal enerji depolama sistemleri için uygun bir elektrot matrisi sunmaktadır. Özellikle yapıdaki eser Si-C ve Si-O bağları, elektrot kararlılığını artırabilecek sinerjik etkiler yaratma potansiyeline sahiptir. Ayrıca, KSEK içerisine yüklenen ilacın ardından uygulanan PDA ve GO kaplamaları, bir kapı etkisi yaratarak kontrollü salınım için ideal bir bariyer mekanizması oluşturabilir.

4.3. İlaç Taşınım Sistemine Yönelik Çalışmalar

Elde edilen boş, küresel ve alerjenik olmayan JSEK'leri, kolorektal kanser tedavisinde kullanılan etkin ajanlar irinotekan ve sorafenib'i pasif yükleme teknikleri ile yüklemek için kullanılmıştır. Irinotekan ve sorafenibin SEK'lere yüklenmesi için yapılan ön çalışmada pasif yükleme tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla 2,5 mg irinotekan ve 2,5 mg sorafenib etanol:su karışımında (1:1, h/h) çözündürülmüş ve 10 mg SEK mikroküreleri üzerine eklenmiştir. 5 dk vorteks yapıldıktan sonra yatay çalkalayıcıda 150 rpm'de 2 saat çalkalanmıştır. İnkübasyon süresi sonunda 5000 rpm'de 5 dk santrifüj edilmiş ve süpernatant ayrılmıştır. Pellet saf su ile iki kez yıkandıktan sonra dondurularak kurutulmuştur. Santrifüj sonucu elde edilen süpernatantlar HPLC'de analiz edilerek mikrokürelere yüklenemeyen etken maddelerin miktarı tayin edilmiştir. Mikrokürelerin enkapsülasyon etkinliği aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\text{Enkapsülasyon etkinliği} = \frac{(\text{Başlangıçta eklenen madde miktarı} - \text{Enkapsüle edilmeyen madde miktarı})}{\text{Başlangıçta eklenen etken madde miktarı}} \times 100$$

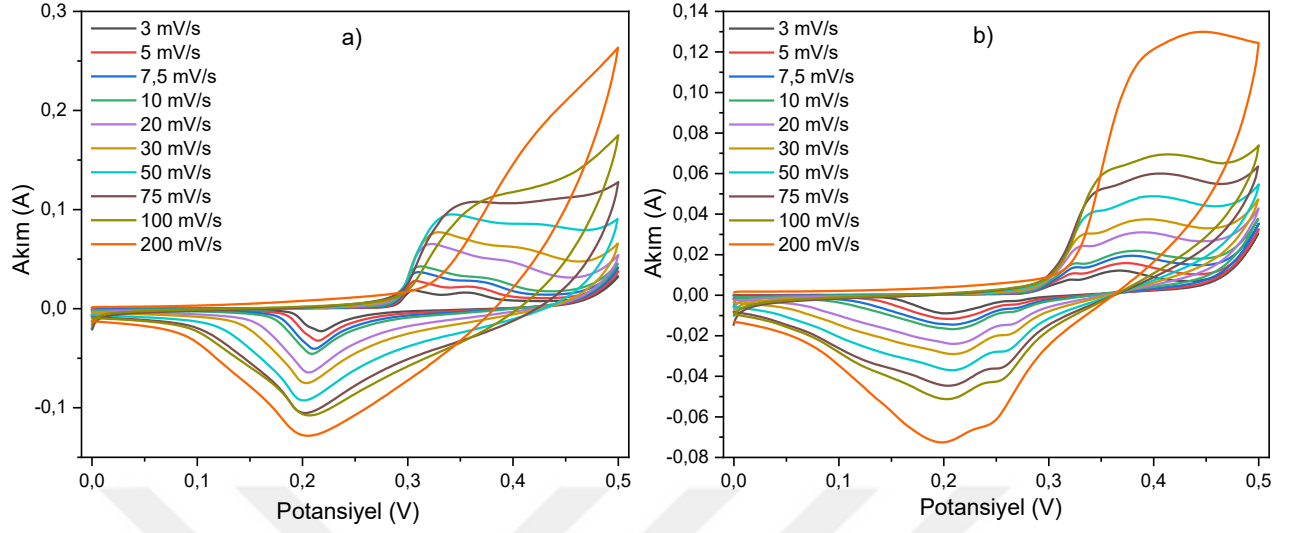
SEK'lere yüklenen irinotekan için enkapsülasyon etkinliği %62 ve sorafenib için %46 bulunmuştur (Şekil 4.15).



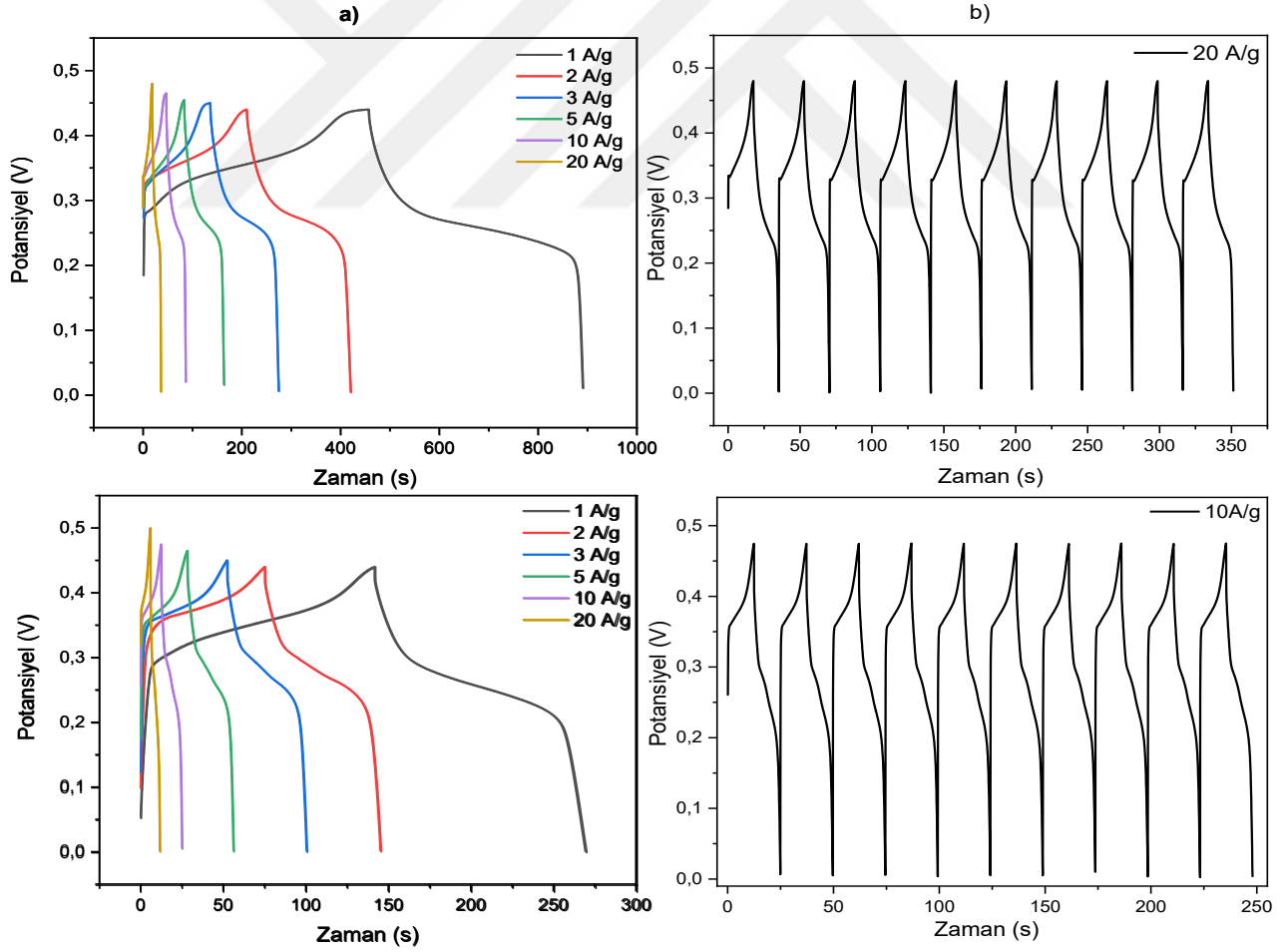
Şekil 4.15. Ceviz poleni için a) İrinotekan, b) sorafenibin kapsülleme veriminin belirlenmesi amacıyla oluşturulan standart kalibrasyon eğrileri.

4.4. Enerji Alanında Kullanımına Yönelik Çalışmalar

Şekil 4.16'da iki farklı yöntemle elde edilen, GO kaplı silanla modifiye edilen SEK elektrotlarının CV eğrileri verilmiştir. Şekil 4.16a'da Ni foam üzerinde hidrotermal yöntemle elde edilen rijit elektrotun CV eğrileri görülmektedir. 50 ml rGO içeren ve 25 mg SEK içeren banyoda 150⁰ C' de hidrotermal reaksiyon gerçekleştirildi. Bu numune H-rGO/SEK olarak kodlandı. Şekil 4.16b'de ise geleneksel olarak %75 Si-GO/SEK, % 15 aktif karbon ve % 10 PVDF içerisinde karıştırılmasıyla elde edilen elektrotun CV eğrileri verilmiştir. Bu numune rGO/SEK olarak kodlandı. Farklı tarama hızlarında (0,0-0,5) V aralığında CV eğrileri alınmıştır. CV eğrisinde ortaya çıkan anodik ve katodik pikler, elektrokimyasal olarak redoks tepkimelerin gerçekleştiğini ve buna bağlı olarak elektrotların pseudokapasitif davranış oluşturduğunu göstermektedir.

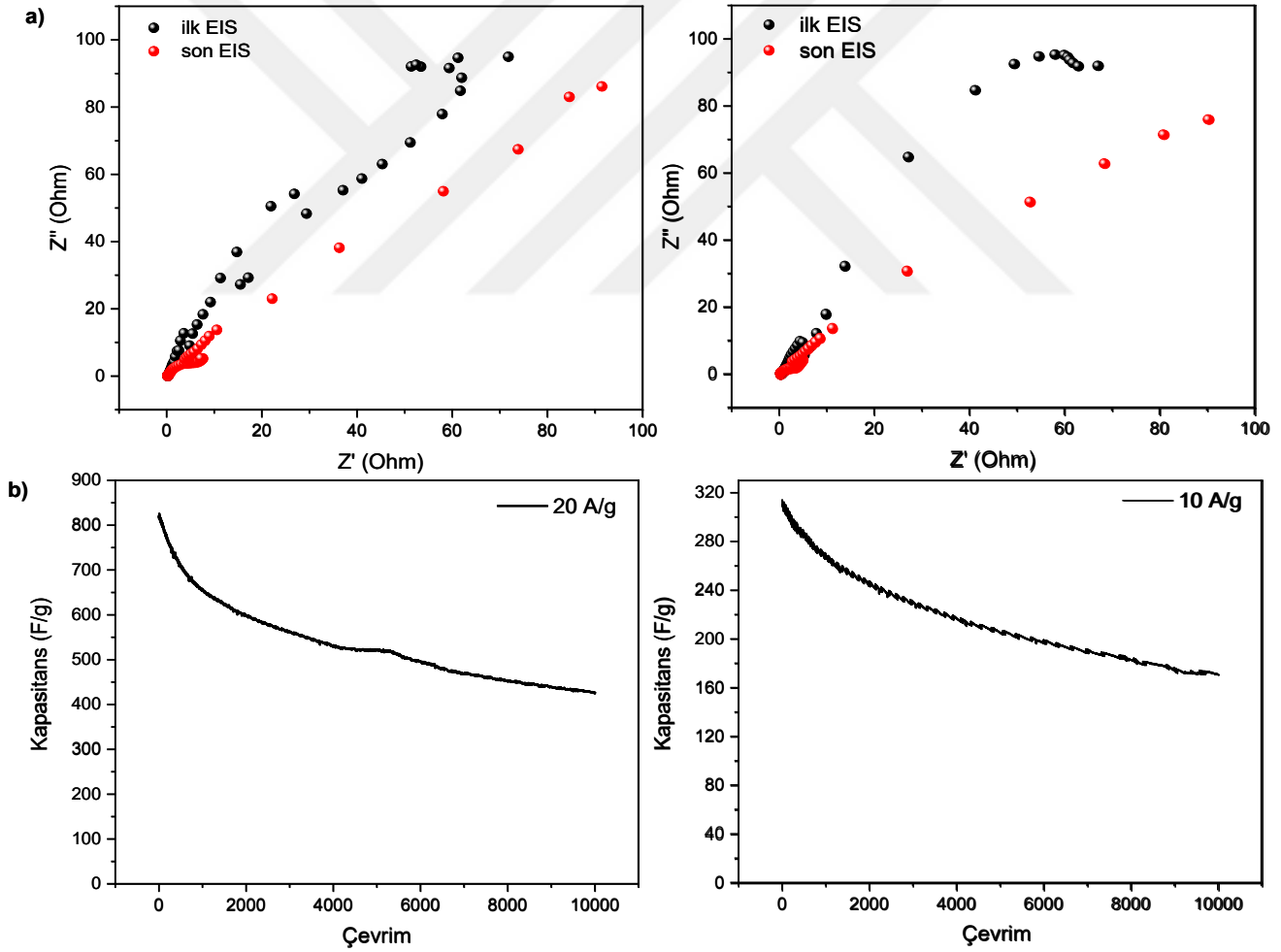


Şekil 4.16. Farklı tarama hızlarında a) H-rGO/SEK b) rGO/SEK CV eğrileri.



Şekil 4.17. H-rGO/SEK ve rGO/SEK a) Farklı akım değerleri için CD, b) İlk on CD eğrileri.

Farklı akım yoğunluklarındaki (1-20 A/g) potansiyel-zaman grafikleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Eğrilere bakıldığında genel şekilleri aynı ve akım arttıkça desarj süresinin kısaldığı görülmüştür. H-rGO/SEK elektrodu desarj süresinin daha uzun olduğu ve buna bağlı olarak rGO/SEK elektrodundan daha iyi kapasitif performansa sahip olduğu söylenebilir. Her iki elektrot için en yüksek akım değerlerinde uzun süreli dolma boşalma çevrimleri (GCD) gerçekleştirilmiştir. H-rGO/SEK için 20 A/g ve rGO/SEK için 10A/g akımlarda alınan ilk on dolma boşalma eğrileri verilmiştir (Şekil 4.17). Eğrilere bakıldığında süperkapasitör özelliği olan testere görünümüne sahip eğriler oluşmuştur. Her iki numune için eğriler benzerdir ve kararlı şarj desarj davranışı göstermektedir.



Şekil 4.18. H-rGO/SEK ve rGO/SEK toz elektrotların: a) Nyquist grafikleri, b) spesifik kapasitansın çevrim sayısının fonksiyonu olan grafikleri

Şekil 4.18’de spesifik kapasitansın çevrim sayısının fonkiyonu olan grafikler yer almaktadır. Nyquist grafikleri incelendiğinde her iki numunede de düşük frekans bölgesindeki doğrunun eğiminin 45°’den büyük olduğu görülmektedir. Bu durum elektrot malzemelerinin iyi bir iyon difüzyonuna sahip olduğunu ve kapasitif davranış sergileyerek süperkapasitör özelliği gösterdiğini ifade etmektedir. Ayrıca yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin küçük olması, elektrot-elektrolit arayüzünde yük transfer direncinin düşük olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte ikinci numunede yarım daire çapının daha dar olması, bu numunenin daha düşük yük transfer direncine ve daha iyi elektrokimyasal iletkenliğe sahip olabileceğini göstermektedir. H-rGO/SEK numunesinin maksimum spesifik kapasitans değeri 20 A/g için 444 F/g özgül kapasitans değerine ulaştığı ve 10.000 şarj-deşarj döngüsü sonunda en az %80 yüksek kapasite korunumu sergilediği görülmüştür. rGO/SEK damlatma numunesi 10 A/g için 177 F/g özgül kapasitans değeri göstermiş ve 10.000 şarj-deşarj döngüsü sonunda en az %70 kapasitesini korumuştur.

Elektrokimyasal performans sonuçlarına bakıldığında her iki elektrotta pseudokapasitif özellik göstermektedir. Hidrotermal olarak Ni foam üzerinde oluşturulan yapıda sadece rGO/SEK yapıları içermeyip aynı zamanda hidrotermal banyo ortamında serbest olan GO’ların Ni foam yüzeyine indirildiğini ve bunlarında elektrokimyasal aktiviteye dahil olarak bir sinerjik etkiyle kapasitans artırdığı düşünülmektedir. 10.000 sürekli dolma-boşalma çevrimi boyunca 20 A/g yüksek akım yoğunluğunda, spesifik kapasitans değeri 800 F/g dan 444 F/g’ a bir değişim göstermiştir. Bu sürekli dolma boşalmanın ardından yüzeydeki çok ince GO’ların bozulmasından kaynaklanmaktadır. Toz elektrotta ise gözlenen maksimum spesifik kapasitans değeri 300 F/g olup %33 kayıpla 10.000 çevrim sonucunda 177 F/g ulaşmıştır. Her iki elektrotta literatürdeki diğer karbon içerikli elektrotlarla karşılaştırıldığında üstün performans göstermiştir.

5. SONUÇ ve YORUM

Bu tez çalışması kapsamında, *Juglans regia* (ceviz) polenlerinden sporopollenineksin kapsüllerinin (SEK) izolasyonu, saflaştırılması ve iki farklı metodoloji ile elektrot mimarisine dönüştürülerek elektrokimyasal performanslarının karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ardışık alkali ve asit ekstraksiyon işlemleri neticesinde, işlem görmemiş polende %24,12 olan protein içeriğinin %1,79 seviyesine düşürülmesi, saflaştırma protokolünün yüksek etkinliğini ve malzemenin %73'lük bir protein uzaklaştırma verimiyle standart bir biyolojik şablon haline getirildiğini göstermiştir. SEM analizlerinde gözlenen 38-42 μm boyutlarındaki homojen kapsül yapısı ve XPS verilerinde saptanan %13,29 oranındaki Si atomik konsantrasyonu, hem morfolojik korunumu hem de APTES silanizasyonu ile sağlanan yüzey modifikasyonunun başarılı olduğunu göstermiştir.

Süperkapasitör elektrotlarının üretiminde, doğrudan büyüme ve toz karışım yöntemlerinin performans üzerindeki etkisi H-rGO/SEK ve rGO/SEK elektrotları üzerinden karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Altlık malzemesi olarak kullanılan Ni köpük yapıları, elektrotlar için rijit ve kararlı bir iletken zemin oluşturmuştur. Hidrotermal reaksiyon ile doğrudan nikel köpük üzerinde sentezlenen H-rGO/SEK elektrotu, GO tabakalarının SEK yüzeyine tutunması ve aynı süreçte etkili bir indirgenmenin (rGO) gerçekleşmesi sayesinde kesintisiz bir elektron transfer yolu oluşturmuştur. Diğer taraftan, aktif maddenin toz formunda bağlayıcı (PVDF) ve iletken karbon ile Ni-foam üzerine uygulandığı rGO/SEK numunesinde, malzemenin gözeneklere mekanik yerleşimi sağlanmıştır. Bu yöntem farkı, aktif maddenin elektrolit ile olan arayüzey temasını ve yük transfer kinetiğini doğrudan belirlemiştir.

Elektrokimyasal ölçümler, bu yapısal farkın kapasitans değerlerine yansımaları net bir şekilde ortaya koymaktadır. 6 M KOH elektrolit ortamında ve 20 A/g gibi yüksek bir akım yoğunluğunda, H-rGO/SEK elektrotu 444 F/g özgül kapasitans değerine ulaşarak, toz bazlı hazırlanan GO/SEK elektrotunun (177 F/g) sergilediği performansı yaklaşık 2,5 kat artmıştır. Nyquist grafiklerinde H-rGO/SEK için gözlenen düşük yük transfer direnci, hidrotermal yöntemin iyon difüzyon yollarını %150 oranında daha verimli hale getirdiğini kanıtlamaktadır. 10.000 şarj-deşarj döngüsü sonunda sergilenen en az %80'lik kapasite korunumu ise, Ni köpük üzerindeki aktif maddenin yapısal kararlılığını koruduğunu, ancak hidrotermal yöntemin daha yüksek bir elektrokimyasal süreklilik sunduğunu göstermiştir. H-rGO/SEK elektrotunun sergilediği bu üstün elektrokimyasal performansın temelinde; hem içi boş SEK yapılarının sunduğu geniş aktif yüzey alanı hem de hidrotermal reaksiyon sürecinde GO tabakalarının SEK yüzeyi üzerinde doğrudan indirgenerek kesintisiz bir elektron transfer yolu oluşturması yatmaktadır. Bu sinerjik etki, iyon difüzyon

yollarını çok daha verimli hale getirerek yük depolama kapasitesini toz karışım yöntemine kıyasla yaklaşık 2,5 kat artırmıştır. Diğer taraftan, 10.000 döngü sonunda gözlenen yaklaşık %20'lik kapasite kaybının, elektrot yüzeyine çok ince tabakalar halinde kaplanmış olan rGO yapılarının uzun süreli dolma-boşalma süreçlerinde maruz kaldığı yapısal deformasyonlar veya mikro düzeydeki bozunmalardan kaynaklandığı düşünülmüştür.

Çalışmanın son aşamasında, sentezlenen hibrit yapıların biyomedikal potansiyeli irinotekan (%62) ve sorafenib (%46) ilaç yükleme verimlilikleri ile test edilmiştir. Elde edilen bu veriler, saflaştırılmış SEK yapıları kemoterapötik ajanların yüksek verimle inkapsülasyonuna olanak tanıyarak, malzemenin çok fonksiyonlu olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu tez çalışması, kolorektal kanser tedavisine yönelik alerjenik olmayan biyo uyumlu ilaç taşıma platformlarının geliştirilmesini hedefleyen bir TÜBİTAK 223M188 araştırma projesi ile eş zamanlı olarak yürütülmüştür. İlgili proje kapsamında saflaştırılan ve yüksek kimyasal/mechanik kararlılığı ile bilinen sporopollenin yapılarının, enerji depolama alanında sergilediği yüksek elektrokimyasal performans, biyomimetik malzemelerin disiplinler arası teknolojik dönüşüm potansiyeli olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak; polenlerden elde edilen içi boş grafen içerikli mikrokapsülleri üretim yöntemimizin geçerliliği, hem yüksek performanslı enerji depolama sistemlerinde hem de hedeflenmiş ilaç taşıyıcı sistemler için kararlı ve sürdürülebilir model olarak deneysel ve analitik verilerle gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abdelkader, B. A., Antar, M. A., Laoui, T., & Khan, Z.** (2019). Development of graphene oxide-based membrane as a pretreatment for thermal seawater desalination. *Desalination*, 465, 13-24.
- Abdillah, O. B., Floweri, O., Mayangsari, T. R., Santosa, S. P., Ogi, T., & Iskandar, F.** (2021). Effect of H₂SO₄/H₂O₂ pre-treatment on electrochemical properties of exfoliated graphite prepared by an electro-exfoliation method. *RSC advances*, 11(18), 10881-10890.
- Adetayo, A., & Runsewe, D.** (2019). Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: a review. *Open journal of composite materials*, 9(02), 207.
- Acarsoy Bilgin, N.** (2022). Morphological characterization of pollen in some varieties of walnut (*Juglans regia*). *International Journal of Fruit Science*, 22(1), 471-480.
- Agrawal, A.** (2025). Top-down strategies for achieving high-quality graphene: recent advancements. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 142, 103-126.
- Al-Amin, K., Kawsar, M., Mamun, M. T. R. B., & Hossain, M. S.** (2025). Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review. *Nanoscale Advances*, 7(21), 6677-6702.
- Alharbi, A.** (2025). Boosting supercapacitor performance through innovative transition metal-based electrode materials. *RSC advances*, 15(41), 34551-34582.
- Ali, M. E., Hoque, M. E., Safdar Hossain, S. K., & Biswas, M. C.** (2020). Nanoadsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(9), 4095-4132.
- Atalay, F. E., Bingol, A., Kaya, H., Emre, Y., Bas, H. H., & Culum, A. A.** (2020). *Juglans* Sporopollenin for high-performance supercapacitor electrode design. *ACS omega*, 5(32), 20417-20427.
- Atalay, F. E., Culum, A. A., Kaya, H., Gokturk, G., & Yigit, E.** (2022). Different plant sporopollenin exine capsules and their multifunctional usage. *ACS applied bio materials*, 5(3), 1348-1360.
- Aylanc, V., Peixoto, A. F., Akyuz, L., Vale, N., Freire, C., & Vilas-Boas, M.** (2025). Natural sporopollenin microcarriers: Morphological insights into their functional performance for drug encapsulation and release. *International Journal of Biological Macromolecules*, 314, 144384.
- Bahri, M., Gebre, S. H., Elaguech, M. A., Dajan, F. T., Sendeku, M. G., Tlili, C., & Wang, D.** (2023). Recent advances in chemical vapour deposition techniques for graphene-based nanoarchitectures: From synthesis to contemporary applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 475, 214910.

- Baig, M. M., Gul, I. H., Baig, S. M., & Shahzad, F.** (2021). The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 44, 103370.
- Bhatt, M., Rai, V., Kumar, A., Kiran, Yadav, A. K., Rajak, K. K., ... & Avasthe, R. K.** (2022). SDS-PAGE and western blotting: basic principles and protocol. In *Protocols for the diagnosis of pig viral diseases* (pp. 313-328). New York, NY: Springer US.
- Cai, Z., Jiang, H., Lin, T., Wang, C., Ma, J., Gao, R., ... & Zhou, X.** (2022). Microspheres in bone regeneration: Fabrication, properties and applications. *Materials Today Advances*, 16, 100315.
- Čechal, J.** (2026). Essential Principles and Practices in X-ray Photoelectron Spectroscopy. *arXiv*.
- Chambers, S. A.** (2024). X-ray photoelectron spectroscopy of epitaxial films and heterostructures. *Surface Science Reports*.
- Chen, C., Liu, W., Jiang, P., & Hong, T.** (2019). Coaxial electrohydrodynamic atomization for the production of drug-loaded micro/nanoparticles. *Micromachines*, 10(2), 125.
- Chernysheva, D. V., Smirnova, N. V., & Ananikov, V. P.** (2024). Recent trends in supercapacitor research: Sustainability in energy and materials. *ChemSusChem*, 17(5), e202301367.
- Cho, Y. C., & Ahn, S. I.** (2020). Fabricating a Raman spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power. *Scientific reports*, 10(1), 11692.
- Dar, M. A., Majid, S. R., Satgunam, M., Siva, C., Ansari, S., Arularasan, P., & Ahamed, S. R.** (2024). Advancements in Supercapacitor electrodes and perspectives for future energy storage technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 70, 10-28.
- Destiarti, L., Riyanto, R., Roto, R., & Mudasir, M.** (2023). Electrolyte effect in electrochemical exfoliation of graphite. *Materials Chemistry and Physics*, 302, 127713.
- Dissanayake, K., & Kularatna-Abeywardana, D.** (2024). A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications. *Journal of Energy Storage*, 96, 112563.
- Dwivedi, C., Tripathi, A., Pradhan, D. K., & Yadav, R.** FORMULATION AND EVALUATION OF MICROSPHERE: AN OVERVIEW.
- Edward, K., Mamun, K., Narayan, S., Assaf, M., Rohindra, D., & Rathnayake, U.** (2023). State-of-the-Art Graphene Synthesis Methods and Environmental Concerns. *Applied and Environmental Soil Science*, 2023(1), 8475504.
- Ferralis, N.** (2010). Probing mechanical properties of graphene with Raman spectroscopy. *Journal of materials science*, 45(19), 5135-5149.

- Forouzandeh, P., Kumaravel, V., & Pillai, S. C.** (2020). Electrode materials for supercapacitors: a review of recent advances. *Catalysts*, 10(9), 969.
- Frąckowiak, E., Płatek-Mielczarek, A., Piwek, J., & Fic, K.** (2022). Advanced characterization techniques for electrochemical capacitors. In *Advances in Inorganic Chemistry* (Vol. 79, pp. 151-207). Academic Press.
- Gao, J., Wang, Z. Q., Wang, Z. F., Li, B., Liu, Z. Y., Huang, J. J., Chen, C. M.** (2024). Biomass-based controllable morphology of carbon microspheres with multi-layer hollow structure for superior performance in supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 658, 90-99.
- Gogotsi, Y., & Simon, P.** (2011). True performance metrics in electrochemical energy storage. *science*, 334(6058), 917-918.
- Guo, L., Liu, G., Hong, R. Y., & Li, H. Z.** (2010). Preparation and characterization of chitosan poly (acrylic acid) magnetic microspheres. *Marine Drugs*, 8(7), 2212-2222.
- Gurung, B. D., & Kakar, S.** (2020). An overview on microspheres. *Int J Health Clin Res*, 3(1), 11-24.
- He, D., He, X., Wang, K., Zou, Z., Yang, X., & Li, X.** (2014). Remote-controlled drug release from graphene oxide-capped mesoporous silica to cancer cells by photoinduced pH-jump activation. *Langmuir*, 30(24), 7182-7189.
- Hong, C. N., Crom, A. B., Feldblyum, J. I., & Lukatskaya, M. R.** (2023). Metal-organic frameworks for fast electrochemical energy storage: Mechanisms and opportunities. *Chem*, 9(4), 798-822.
- Hutapea, J. A. A., Manik, Y. G. O., Ndruru, S. T. C. L., Huang, J., Goei, R., Tok, A. I. Y., & Siburian, R.** (2025, August). Comprehensive review of graphene synthesis techniques: Advancements, challenges, and future directions. In *Micro* (Vol. 5, No. 3, p. 40). MDPI.
- Irwansyah, F. S., Amal, A. I., Diyanthi, E. W., Hadisantoso, E. P., Noviyanti, A. R., Eddy, D. R., & Risdiana, R.** (2024). How to read and determine the specific surface area of inorganic materials using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. *ASEAN Journal of Science and Engineering*, 4(1), 61-70.
- Jakhar, A., Sharma, J., Sharma, S., & Krishan Sharma, L.** (2023). Graphene-Based Nano Materials: Biomedical Applications. *ChemistrySelect*, 8(37), e202302689.
- Jiang, B., Zhou, K., Wang, C., Sun, Q., Yin, G., Tai, Z., ... & Zhang, L.** (2018). Label-free glucose biosensor based on enzymatic graphene oxide-functionalized tilted fiber grating. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254, 1033-1039.
- Jiang, L., Yuan, L., Wang, W., & Zhang, Q.** (2021). Soft materials for wearable supercapacitors. *Soft Science*, 1(1), N-A.

- Jiao, Y., Pang, X., Liu, M., Zhang, B., Li, L., & Zhai, G.** (2016). Recent progresses in bioadhesive microspheres via transmucosal administration. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 140, 361-372.
- Jin, J., Ji, Z., Xu, M., Liu, C., Ye, X., Zhang, W., ... & Lv, Z.** (2018). Microspheres of carboxymethyl chitosan, sodium alginate, and collagen as a hemostatic agent in vivo. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 4(7), 2541-2551.
- Kairi, M. I., Khavarian, M., Bakar, S. A., Vigolo, B., & Mohamed, A. R.** (2018). Recent trends in graphene materials synthesized by CVD with various carbon precursors. *Journal of Materials Science*, 53(2), 851-879.
- Kawaguchi, H.** (2000). Functional polymer microspheres. *Progress in polymer science*, 25(8), 1171-1210.
- Kumar, N., Kim, S. B., Lee, S. Y., & Park, S. J.** (2022). Recent advanced supercapacitor: a review of storage mechanisms, electrode materials, modification, and perspectives. *Nanomaterials*, 12(20), 3708.
- Kumar, N., Salehiyan, R., Chauke, V., Botlhoko, O. J., Setshedi, K., Scriba, M., ... & Ray, S. S.** (2021). Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. *FlatChem*, 27, 100224.
- Kurrey, A., Suresh, P., & Singh, M.** (2014). Hollow microspheres as a drug carrier: An overview of fabrication and in vivo characterization techniques. *Chronicles of Young Scientists*, 5(1), 1-1.
- Laemmli, U. K.** (1970). Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *nature*, 227(5259), 680-685.
- Lee, H., Choi, T. K., Lee, Y. B., Cho, H. R., Ghaffari, R., Wang, L., ... & Kim, D. H.** (2016). A graphene-based electrochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitoring and therapy. *Nature nanotechnology*, 11(6), 566-572.
- Lee, J., & Patel, R.** (2022). Wastewater treatment by polymeric microspheres: A review. *Polymers*, 14(9), 1890.
- Lee, X. J., Hiew, B. Y. Z., Lai, K. C., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Rigby, S.** (2019). Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98, 163-180
- Li, L., Luo, C., Li, X., Duan, H., & Wang, X.** (2014). Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment. *International journal of biological macromolecules*, 66, 172-178.

- Li, X., Li, K., Yuan, M., Zhang, J., Liu, H., Li, A., ... & Song, H.** (2024). Graphene-doped silicon-carbon materials with multi-interface structures for lithium-ion battery anodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 667, 470-477.
- Liew, S. Q., & Jun, H. K.** (2022). Fundamentals, mechanism, and materials for hybrid supercapacitors. In *Nanostructured Materials for Supercapacitors* (pp. 71-100). Cham: Springer International Publishing.
- Liu, Y. L., Chen, D., Shang, P., & Yin, D. C.** (2019). A review of magnet systems for targeted drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 302, 90-104.
- Lokhande, P. E., Chavan, U. S., & Pandey, A.** (2020). Materials and fabrication methods for electrochemical supercapacitors: overview. *Electrochemical Energy Reviews*, 3(1), 155-186.
- Madito, M. J.** (2025). Revisiting the Raman disorder band in graphene-based materials: A critical review. *Vibrational Spectroscopy*, 103814.
- Madurani, K. A., Suprpto, S., Machrita, N. I., Bahar, S. L., Illiya, W., & Kurniawan, F.** (2020). Progress in graphene synthesis and its application: history, challenge and the future outlook for research and industry. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 9(9), 093013.
- Madurani, K. A., Suprpto, S., Machrita, N. I., Bahar, S. L., Illiya, W., & Kurniawan, F.** (2020). Progress in graphene synthesis and its application: history, challenge and the future outlook for research and industry. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 9(9), 093013.
- Magne, T. M., de Oliveira Vieira, T., Alencar, L. M. R., Junior, F. F. M., Gemini-Piperni, S., Carneiro, S. V., ... & Santos-Oliveira, R.** (2022). Graphene and its derivatives: understanding the main chemical and medicinal chemistry roles for biomedical applications. *Journal of nanostructure in chemistry*, 12(5), 693-727.
- Moghaddam, M. K., Mortazavi, S. M., & Khaymian, T.** (2015). Micro/nano-encapsulation of a phase change material by coaxial electrospray method. *Iranian Polymer Journal*, 24, 759-774.
- Mohamad, A. A.** (2025). Cyclic voltammetry of hybrid supercapacitors: A characterization review. *Inorganic Chemistry Communications*, 172, 113677.
- Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A.** (2017). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Membrane characterization* (pp. 3-29). elsevier.
- Mohan, M. E. N. E. S. H. W. A. R. I., Sujitha, H. A. Z. A. R. I., Rao, V. U., Ashok, M., & Kumar, A. B.** (2014). A brief review on mucoadhesive microspheres. *IJRRPAS*, 4(1), 975-86.

- Molahalli, V., Chaithrashree, K., Singh, M. K., Agrawal, M., Krishnan, S. G., & Hegde, G.** (2023). Past decade of supercapacitor research—lessons learned for future innovations. *Journal of Energy Storage*, 70, 108062.
- Mundargi, R. C., Potroz, M. G., Park, J. H., Seo, J., Lee, J. H., & Cho, N. J.** (2016). Extraction of sporopollenin exine capsules from sunflower pollen grains. *RSC advances*, 6(20), 16533-16539.
- Mundargi, R. C., Potroz, M. G., Park, S., Shirahama, H., Lee, J. H., Seo, J., & Cho, N. J. (2015). Natural Sunflower Pollen as a Drug Delivery Vehicle. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 12(9), 1167-1173.
- Muneer, R., Hashmet, M. R., Pourafshary, P., & Shakeel, M.** (2023). *Unlocking the power of artificial intelligence: accurate zeta potential prediction using machine learning*, *Nanomaterials*, 2023, 13 (7), 1209 CrossRef CAS PubMed.
- Munir, N., Hanif, M., Dias, D. A., & Abideen, Z.** (2021). The role of halophytic nanoparticles towards the remediation of degraded and saline agricultural lands. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(43), 60383-60405.
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K., & Thirumalai, J.** (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 101, 123-145
- Naderi, M.** (2015). Yüzey alanı: Brunauer-Emmett-Teller (BET). *Filtrasyon ve ayırma alanındaki gelişmeler* (s. 585-608). Academic Press.
- Nair, A. S., Nallusamy, V., Jayasankar, K., & Ss, S.** (2022). Scalable preparation of graphene from graphite ore via mechano-chemical ball milling. *Materials and Manufacturing Processes*, 37(1), 113-122.
- Nair, R., Reddy, B.H., Kumar, C.A., Kumar, K.J.** (2009). Application of chitosan microspheres as drug carriers: a review. *Journal of pharmaceutical sciences and research*, 1(2), 1.
- Negroiu, R., Svasta, P., Burcea, I. M. I., Ungureanu, C., & Buga, M. R.** (2022). Investigations on experimental data obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy on Supercapacitors Structures. In *2022 IEEE 9th Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC)* (pp. 87-90). IEEE.
- Ni, Z., Wang, Y., Yu, T., & Shen, Z.** (2008). Grafenin Raman spektroskopisi ve görüntülenmesi. *Nano Araştırma*, 1 (4), 273-291.

- Inkson, B. J.** (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 17-43). Woodhead publishing.
- Nyamukamba, P., Okoh, O., Mungondori, H., Taziwa, R., & Zinya, S.** (2018). Synthetic methods for titanium dioxide nanoparticles: a review. *Titanium dioxide-material for a sustainable environment*, 8, 151-175.
- Olatomiwa, A. L., Adam, T., Gopinath, S. C., Kolawole, S. Y., Olayinka, O. H., & Hashim, U.** (2022). Graphene synthesis, fabrication, characterization based on bottom-up and top-down approaches: An overview. *Journal of Semiconductors*, 43(6), 061101.
- Ott, A. K., & Ferrari, A. C.** (2024). Raman spectroscopy of graphene and related materials. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 233-247.
- Park, S. Y., Park, J., Sim, S. H., Sung, M. G., Kim, K. S., Hong, B. H., & Hong, S.** (2011). Enhanced differentiation of human neural stem cells into neurons on graphene. *Advanced materials*, 23(36), H263.
- Parvez, K., Li, R., Puniredd, S. R., Hernandez, Y., Hinkel, F., Wang, S., ... & Mullen, K.** (2013). Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics. *ACS nano*, 7(4), 3598-3606.
- Peyrow Hedayati, D., Singh, G., Kucher, M., Keene, T. D., & Böhm, R.** (2023). Physicochemical modeling of electrochemical impedance in solid-state supercapacitors. *Materials*, 16(3), 1232.
- Phor, L., Kumar, A., & Chahal, S.** (2024). Electrode materials for supercapacitors: A comprehensive review of advancements and performance. *Journal of Energy Storage*, 84, 110698.
- Porto, L. S., Silva, D. N., de Oliveira, A. E. F., Pereira, A. C., & Borges, K. B.** (2019). Carbon nanomaterials: Synthesis and applications to development of electrochemical sensors in determination of drugs and compounds of clinical interest. *Reviews in analytical chemistry*, 38(3), 20190017.
- Rao, J., Yu, A., Shao, C., & Zhou, X.** (2012). Construction of hollow and mesoporous ZnO microsphere: a facile synthesis and sensing property. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(10), 5346-5352.
- Rastogi, V., Shukla, S. S., Singh, R., Lal, N., & Yadav, P.** (2016). Microspheres: a promising drug carrier. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 6(3), 18-26.
- Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., Yang, J., & Kwon, E. E.** (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52, 441-473.

- Reina, G., González-Domínguez, J. M., Criado, A., Vázquez, E., Bianco, A., & Prato, M.** (2017). Promises, facts and challenges for graphene in biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 46(15), 4400-4416.
- Saeed, M., Alshammari, Y., Majeed, S. A., & Al-Nasrallah, E.** (2020). Chemical vapour deposition of graphene—Synthesis, characterisation, and applications: A review. *Molecules*, 25(17), 3856.
- Sah, S. K., Vasia, M., Yadav, R. P., Patel, S., & Sharma, M.** (2021). Microsphere Overview. *Asian Journal of Pharmaceutical Research and Development*, 9(4), 132-140.
- Şahin, M. E., Blaabjerg, F., & Sangwongwanich, A.** (2022). A comprehensive review on supercapacitor applications and developments. *Energies*, 15(3), 674.
- Salinas-Torres, D., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D.** (2019). Strategies to enhance the performance of electrochemical capacitors based on carbon materials. *Frontiers in Materials*, 6, 115. [26]
- Saralidze, K., Koole, L. H., & Knetsch, M. L.** (2010). Polymeric microspheres for medical applications. *Materials*, 3(6), 3537-3564.
- Schmidt, W., & Roessling, G.** (2006). Novel manufacturing process of hollow polymer microspheres. *Chemical engineering science*, 61(15), 4973-4981.
- Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., ... & Kaner, R. B.** (2018). Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chemical reviews*, 118(18), 9233-9280.
- Sinha, V. R., & Trehan, A.** (2003). Biodegradable microspheres for protein delivery. *Journal of controlled release*, 90(3), 261-280.
- Sirimanne, D. C. U., Kularatna, N., & Arawwawala, N.** (2023). Electrical performance of current commercial supercapacitors and their future applications. *Electronics*, 12(11), 2465.
- Sunil, V., Pal, B., Misnon, I. I., & Jose, R.** (2021). Characterization of supercapacitive charge storage device using electrochemical impedance spectroscopy. *Materials Today: Proceedings*, 46, 1588-1594.
- Tong, H., Bai, W., Yue, S., Gao, Z., Lu, L., Shen, L., & Zhang, X.** (2016). Zinc cobalt sulfide nanosheets grown on nitrogen-doped graphene/carbon nanotube film as a high-performance electrode for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(29), 11256-11263.
- Vasir, J. K., Tambwekar, K., & Garg, S.** (2003). Bioadhesive microspheres as a controlled drug delivery system. *International journal of pharmaceuticals*, 255(1-2), 13-32.

- Verma, N., Jujjavarapu, S. E., Mahapatra, C., & Mutra, J. K. R.** (2023). Contemporary updates on bioremediation applications of graphene and its composites. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(17), 48854-48867.
- Wall, M.** (2011). The Raman spectroscopy of graphene and the determination of layer thickness. *Thermo Sci*, 5, 1-5.
- Wang, X., Liu, L., Wang, X., Bai, L., Wu, H., Zhang, X., Chen, Q.** (2011). Preparation and performances of carbon aerogel microspheres for the application of supercapacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 643-648.
- Xi, P., Wei, X., Huang, Y., Wang, Y., Yang, N., Xu, Y., Gu, Z.** (2025). Edible hybrid sporopollenin microspheres with nanozyme for oral treatment of inflammatory bowel disease. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 17(29), 41747-41755.
- Xie, X., Ni, C., Wang, B., Zhang, Y., Zhao, X., Liu, L., Du, W.** (2020). Recent advances in hydrogen generation process via hydrolysis of Mg-based materials: A short review. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152634.
- Yadav, P. H., Kardile, D. P., Deshmukh, M. T., & Shete, R. V.** (2011). Hydrodynamically Balanced System: A Review. *J. Drug Deliv. Ther*, 11, 147-53.
- Yang, Z., Xu, F., Zhang, W., Mei, Z., Pei, B., & Zhu, X.** (2014). Controllable preparation of multishelled NiO hollow nanospheres via layer-by-layer self-assembly for supercapacitor application. *Journal of Power Sources*, 246, 24-31.
- Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M. C., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J. P., & Liu, J.** (2011). Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical reviews*, 111(5), 3577-3613.
- Yawalkar, A. N., Pawar, M. A., & Vavia, P. R.** (2022). Microspheres for targeted drug delivery-A review on recent applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 75, 103659.
- Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P., & Zhong, Y. L.** (2015). Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current opinion in colloid & interface science*, 20(5-6), 329-338.
- Yu, X. F., Li, W. C., Hu, Y. R., Ye, C. Y., & Lu, A. H.** (2021). Sculpturing solid polymer spheres into internal gridded hollow carbon spheres under controlled pyrolysis micro-environment. *Nano Research*, 14(5), 1565-1573.
- Zhang, J., Wang, Y., Qu, Q., Lu, T., Li, F., Wang, J., Huang, C.** (2021). Preparation of single, heteromorphic microspheres, and their progress for medical applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 306(2), 2000593.

- Zhang, W. L., Liu, Y. D., & Choi, H. J.** (2011). Graphene oxide coated core–shell structured polystyrene microspheres and their electrorheological characteristics under applied electric field. *Journal of Materials Chemistry*, 21(19), 6916-6921.
- Zhang, W., Guo, Z., Huang, D., Liu, Z., Guo, X., & Zhong, H.** (2011). Synergistic effect of chemo-photothermal therapy using PEGylated graphene oxide. *Biomaterials*, 32(33), 8555-8561.
- Zhao, J., Milanova, M., Warmoeskerken, M. M., & Dutschk, V.** (2012). Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 413, 273-279.
- Zhao, Z., Xu, P., Zhang, X., Qu, B., & Liu, F.** (2025). Overview of X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis Methods in Catalysts Research. *Chinese Journal of Instrumental Analysis*.
- Zheng, Y., Lu, S., Xu, W., He, G., Cheng, Y., Yu, T., & Zhang, Y.** (2018). The fabrication of graphene/polydopamine/nickel foam composite material with excellent electrochemical performance as supercapacitor electrode. *Journal of Solid State Chemistry*, 258, 401-409.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:

SEHER GÜLER

Lisans (Mezun olduğu Fakülte, Bölüm ve Yıl):

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ/FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ/ FİZİK
BÖLÜMÜ / 2019-2023

Görev Alınan Projeler

1. 223M188, Biyouyumlu Mikrokapsüllerin Eldesi Ve Kolorektal Kanser Tedavisinde İlaç Taşıyıcı Sistem Olarak Kullanımının Araştırılması, Burslu (Yüksek Lisans), Yürürlükte, MAG - Mühendislik Araştırma Destek Grubu, 1001 - Araştırma, ARDEB, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 30.04.2024 - 12.03.2026, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 01.03.2024 - 01.09.2026.
2. 123M863, Spekülarit Cevheri Kullanılarak Elde Edilecek Fe İçerikli Nanomalzemelerin Elektrokimyasal Kapasitans Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması, Burslu (Yüksek Lisans), Yürürlükte, MAG - Mühendislik Araştırma Destek Grubu, 1001 - Araştırma, ARDEB, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 04.12.2023 - 30.04.2024, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 15.11.2023 - 15.05.2026.
3. 123F073, Amorf Ferromanyetik Tel ve Şerit Kullanarak Kullan-At Mikrokantilever Üretimi ve Gaz ve Sıvı Ortamda Uygulamaları, Burslu (Yüksek Lisans), Yürürlükte, MFAG - Matematik Fizik Araştırma Destek Grubu, 1001 - Araştırma, ARDEB, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 26.10.2023 - 04.12.2023, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 10.08.2023 - 10.02.2026.
4. 218M267, Farklı Bitki Sporopolenlerinin Kullanılması İle Elde Edilecek Poroz Nanoyapılı Metal Oksit/Hidroksit Malzemelerin Elektrokimyasal Kapasitans Ve Fotokatalitik Özelliklerinin Araştırılması, Burslu (Lisans), Sonuçlandı, MAG - Mühendislik Araştırma Destek Grubu, 1001 - Araştırma, ARDEB, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 01.02.2021 - (), Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 15.03.2019 - 15.03.2022.
5. FYL-2025 -3769 nolu ve İçi Boş Grafen İçerikli Mikrokürelerin Eldesi ve Farklı Alanlarda Kullanımlarının Araştırılması Yüksek Lisans Tez projesi.
6. FDP-2021-2500Fraxinus excelsior sporopolenlerinin kullanılması ile üç boyutlu Mn içerikli mikroyapıların eldesi ve süperkapasitör elektrotlarının geliştirilmesi bap projesi.
7. HORIZON-MSCA-2023-ReVCitReScArCe - Researchers' Night for Citizens & Researchers' Meeting for Science and Art Centers-Atölye Rehberi

BİDEB Destekleri

1. SEHER GÜLER, Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı, 2247-C Stajyer Araştırmacı Burs Programı (STAR)- Star Lisans, Destek Sona Erdi, 2020 –

Yayınlar (SCI)

1. A. A. KORKMAZ, H. KAYA, S. GULER & F. E. ATALAY, Structural and electrochemical evaluation of ball-milled natural specularite ore for supercapacitor applications, MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 2026, 0254-0584, 348, 9, WOS.
2. B. YAVUZ, A. A. KORKMAZ, H. KAYA, S. GULER & F. E. ATALAY, Preparation and characterization of activated carbon from tomato, pepper, and eggplant wastes by two-step KOH activation, CHEMICAL ENGINEERING COMMUNICATIONS, 2026, 0098-6445, 213, 2, 13, WOS.

3. F. E. ATALAY, H. KAYA, A. A. KORKMAZ, G. GOKTURK & S. GULER, Comparative activation of pine pollen-derived carbon with KOH and CuCl for high-performance supercapacitor electrodes, IONICS, 2025, 0947-7047, 16, WOS.
4. H. KAYA, A. A. KORKMAZ, S. GULER & F. E. ATALAY, Electrode material development from natural specularite ore for supercapacitor applications, APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, 2025, 0947-8396, 131, 11, 12, WOS.
5. F.E. Atalay, S. Güler, H. Kaya, Ş. Alan, "Development of Morphologically Restored and Protein-Free *Juglans regia* Sporopollenin Exine Capsules: A Multi-Analytical Verification Study", *Scientific Reports (Springer Nature)*, (Under Review), 2026.

Bildiriler

1. S. GÜLER, N. KURTULUŞ, H. KAYA & F. ATALAY, FRAXINUS EXCELSIOR POLENLERİ KULLANARAK Mn BAZLI SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT LARININ OLUŞTURULMASI, Sözlü Sunum, 6. Uluslararası Akademik Araştırmalar Kongresi, 23 Ağustos 2026, 25 Ağustos 2026.
2. N. ÖZTÜRK, H. TONBUL, S. GÜLER, H. KAYA, A. BEZELYA & F. ATALAY, Lenvatinib Encapsulation in Sporopollenin Exine Capsules: A Comparative Study, Poster Sunumu, 19th International Symposium on Recent Advances in Drug Delivery Systems, 25 Şubat 2025, 28 Şubat 2025.
3. S. GÜLER, H. KAYA, N. ÖZTÜRK, H. TONBUL & F. ATALAY, Extraction of *Juglans* Sporopollenin Exine Capsules, Removal of Allergenic Content and Use in Drug Delivery, Poster Sunumu, 6.EBAT Eurasia Biochemical Approaches and Technologies, 24 Ekim 2024, 27 Ekim 2024.
4. A. TAŞ, S. GÜLER, H. KAYA, A. AKSOĞAN KORKMAZ, E. Ö. AYDIN & F. ATALAY, CoNi çift kat hidroksitlerin sentezlenerek süperkapasitör elektrot olarak kullanılması, Poster Sunumu, 35. ulusal Kimya Kongresi, 09 Eylül 2024, 12 Eylül 2024.
5. E. Ö. AYDIN, A. AKSOĞAN KORKMAZ, H. KAYA, S. GÜLER, F. ÜLGİN, B. YAVUZ, A. TAŞ & F. ATALAY, Spekülerit cevherinden elde edilen nanoboyutlu Fe içerikli malzemenin kullanılması ile süperkapasitör elektrot geliştirilmesi, Poster Sunumu, 35. ulusal Kimya Kongresi, 09 Eylül 2024, 12 Eylül 2024.
6. A. AKSOĞAN KORKMAZ, H. KAYA, S. GÜLER, B. YAVUZ & F. ATALAY, Spekülerit Cevherinin Süperkapasitör Elektrot Olarak Kullanılması, Poster Sunumu, 5. Ulusal Avrasya Bilim, Mühendislik ve Teknoloji Konferansı (EurasianSciTech 2024), 26 Haziran 2024, 28 Haziran 2024.
7. A. AKSOĞAN KORKMAZ, H. KAYA, S. GÜLER, B. YAVUZ & F. ATALAY, Utilization of Specularite Ore as Supercapacitor Electrode, Sözlü Sunum, 5th International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2024), 26 Haziran 2024, 28 Haziran 2024.
8. N. KURTULUŞ, S. GÜLER, H. KAYA & F. ATALAY, supercapacitor electrode design including uniformaly dispersed Mn microcapsules in PVP using electrospinning method, Poster Sunumu, Uluslararası Katılımlı VIII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 20 Haziran 2022, 23 Haziran 2022.
9. A. A. CULUM, F. ATALAY, S. GÜLER, H. KAYA & E. YİĞİT, Üç sporopollenin ekzin kapsülü: ilaç dağıtım için taşıyıcı olarak Cupressus, Lycopodium ve *Juglans*, Sözlü Sunum, 4. Uluslararası Avrasya Biyolojik ve Kimyasal Bilimler Konferansı, 24 Kasım 2021, 25 Kasım 2021.



İNÖNÜ
ÜNİVERSİTESİ



+90 422 377 30 00



www.inonu.edu.tr



/ inukurumsal



İnönü Üniversitesi Rektörlüğü
44210 - Battalgazi / MALATYA