



**MÜSTAKİL GRAFEN/POLİ (METİLEN MAVİSİ)/GÜMÜŞ
NANOPARTİKÜL ELEKTROTUN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE AMPEROMETRİK
NADH SENSÖR UYGULAMASI**

Ezgi TOPÇU

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

2017

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**MÜSTAKİL GRAFEN/POLİ(METİLEN MAVİSİ)/GÜMÜŞ
NANOPARTİKÜL ELEKTROTUN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE AMPEROMETRİK NADH SENSÖR
UYGULAMASI**

Ezgi TOPÇU

**KİMYA ANABİLİM DALI
Analitik Kimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**MÜSTAKİL GRAFEN/POLİ(METİLEN MAVİSİ)/GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL
ELEKTROTUN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
AMPEROMETRİK NADH SENSÖR
UYGULAMASI**

Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU danışmanlığında, Ezgi TOPÇU tarafından hazırlanan bu çalışma 25/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Analitik Kimya Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan :Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

İmza :

Üye :Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. Tevhit KARACALI

İmza :

Üye : Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu .01.06.2012 tarih ve . 22. / . 16. nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 113Z342

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan alıntıların, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

MÜSTAKİL GRAFEN/POLİ(METİLEN MAVİSİ)/GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL ELEKTROTUN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE AMPEROMETRİK NADH SENSÖR UYGULAMASI

Ezgi TOPÇU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

Tez kapsamında, nikotinamid adenin dinükleotitin (NADH) amperometrik tayininde kullanılmak üzere elektrot materyali tasarlanmıştır. Elektrot materyali hazırlamak için, sentezlenen grafen oksit (GO) dispersiyonuna metilen mavisi (MB) çözeltisi ve gümüş nanopartikül (AgNPs) süspansiyonundan belirli miktarlarda eklenerek kompozit süspansiyonu elde edilmiştir. Kompozit süspansiyon vakum filtrasyon ile uygun bir membrandan filtre edilerek membran üzerinde GO/MB/AgNPs kağıt elde edilmiş ve GO/MB/AgNPs kağıdın membrandan ayrılarak HI çözeltisi içinde indirgenmesi sonucu yapıdaki GO indirgenmiş grafen oksite (rGO) dönüştürülerek rGO/MB/AgNPs kompozit elektrot hazırlanmıştır. Bu rGO/MB/AgNPs kompozit elektrot, MB içermeyen üç elektrotlu hücrede çalışma elektrotu olarak kullanılmış ve kompozit yapısında bulunan MB'nin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu gerçekleştirilerek esnek rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrot elde edilmiştir. Müstakil rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun karakterizasyonu için, taramalı elektron mikroskopisi, taramalı tünelleme mikroskopisi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi, X-ışınları difraksiyonu, Raman spektroskopisi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, dört-uç iletkenlik ölçümleri ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılmıştır. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrot, NADH'ın amperometrik belirlenmesinde sensör olarak kullanılmış ve bu esnek sensörün geniş doğrusal çalışma aralığı, düşük dedeksiyon limiti ve yüksek duyarlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

2017, 181 sayfa

Anahtar Kelimeler: Grafen esaslı elektrot, metilen mavisi, elektropolimerizasyon, NADH, amperometrik sensör

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND AMPEROMETRIC NADH SENSOR APPLICATION OF FREE-STANDING GRAPHENE/POLY(METHYLENE BLUE)/SILVER NANOPARTICLES ELECTRODE

Ezgi TOPÇU

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Analytical Chemistry Division

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

In this study, an electrode material was designed for the application of amperometric detection of nicotinamide adenine dinucleotide (NADH). For fabricating electrode material, the certain amounts of methylene blue (MB) solution and silver nanoparticles (AgNPs) suspension were added to synthesized graphene oxide (GO) dispersion to obtain the composite suspension. This composite suspension was filtered through a membrane under vacuum effect to prepare free-standing GO/MB/AgNPs paper. The as-prepared GO/MB/AgNPs paper was immersed into HI solution to convert GO to reduced graphene oxide (rGO) and to obtain rGO/MB/AgNPs paper electrode. rGO/MB/AgNPs paper electrode was used as a working electrode at three-electrode cell to obtain flexible rGO/poly(MB)/AgNPs composite electrode by surface confined electropolymerization of MB which is existing in the composite paper structure. Characterization of this free-standing rGO/poly(MB)/AgNPs composite electrode was carried out by using scanning electron microscopy, scanning tunneling microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, powder X-ray diffraction spectroscopy, Raman spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy, four point probe conductivity measurements and cyclic voltammetry techniques. Flexible rGO/poly(MB)/AgNPs composite electrode was used as a sensor for amperometric dedection of NADH and the sensor demonstrated wide linear range, low detection limit, and high sensitivity.

2017, 181 pages

Keywords: Graphene-based electrode, methylene blue, electropolymerization, NADH, amperometric sensor.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Çalışmalarımın her safhasında her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

İlgi ve yardımlarından dolayı başta Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR olmak üzere, Analitik Kimya Anabilim dalındaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, çalışma esnasında desteklerini ve yardımlarını gördüğüm Sayın Arş. Gör. Dr. Kader DAĞCI KIRANŞAN'a teşekkür ederim. Elektriksel iletkenlik ölçümleri ile ilgili desteklerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Emre GÜR'e teşekkür ederim.

113Z342 nolu proje ile sağladığı desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Her zaman beni destekleyen, gösterdiği maddi ve manevi özveri ve sevgiden dolayı sevgili eşim Fatih TOPÇU'ya sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Ezgi TOPÇU

Mayıs, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Karbon Materyaller	2
1.1.1. Grafen ve özellikleri	5
1.1.2. Grafenin sentez yöntemleri	6
1.1.2.a. Mekanik ayrıştırma.....	7
1.1.2.b. Kimyasal buhar depozisyonu	8
1.1.2.c. Epitaksiyel büyüme	9
1.1.2.d. Elektrokimyasal yöntem.....	10
1.1.2.e. Grafitin kimyasal oksidasyon ve redüksiyonu.....	11
1.1.3. GO ve özellikleri	12
1.1.4. rGO ve özellikleri.....	13
1.1.5. Müstakil GO ve rGO kağıtların hazırlanması ve özellikleri	14
1.2. Metilen Mavisi	20
1.3. Elektropolimerizasyon.....	22
1.4. Nanoyapılar	25
1.4.1. Gümüş nanopartiküller ve özellikleri	27
1.5. Sensörler	27
1.5.1. Elektrokimyasal sensörler	31
1.5.2. NADH (nikotinamid adenin dinükleotitin indirgenmiş formu)	32
1.5.3. NADH'ın canlı sistemlerindeki rolü	35
2. KAYNAK ÖZETLERİ	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	82
3.1. Materyaller	82

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler.....	82
3.1.2. Elektrotlar.....	83
3.1.2.a. Referans elektrotlar.....	83
3.1.2.b. Karşıt elektrotlar.....	87
3.1.2.c. Çalışma elektrotları.....	87
3.1.3. Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat).....	95
3.1.4. Çözücü ve elektrolit.....	96
3.1.5. Kimyasallar ve çözeltiler.....	96
3.2. Yöntemler.....	98
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler.....	98
3.2.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	103
3.2.3. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskopisi.....	108
3.2.4. Raman spektroskopisi.....	110
3.2.5. Taramalı elektron mikroskopi (SEM).....	113
3.2.6. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	116
3.2.7. X-Işınları kırınımı yöntemi.....	118
3.2.8. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM).....	120
3.2.9. Dört nokta direnç ölçümü.....	122
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	125
4.1. rGO'nun Karakterizasyonu.....	125
4.2. rGO/poli(MB)/AgNPs Kompozit Kağıt Elektrotun Hazırlanması.....	126
4.3. rGO/poli(MB)/AgNPs Kompozit Kağıt Elektrotun Karakterizasyonu.....	135
4.3.1. XRD.....	135
4.3.2. SEM.....	139
4.3.3. Raman spektroskopisi.....	140
4.3.4. XPS.....	142
4.3.5. Elektriksel iletkenlik ölçümleri.....	145
4.4. rGO/poli(MB)/AgNPs Kompozit Kağıt Elektrotun Elektrokimyasal Aktivitesi.....	147
4.4.1. Dönüşümlü voltametri.....	147
4.4.2. EIS.....	149
4.5. NADH'ın Amperometrik Olarak Belirlenmesi.....	152

4.5.1. NADH'ın elektrooksidasyonu	152
4.5.2. NADH'ın belirlenmesinde optimum koşulların belirlenmesi	154
4.5.3. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot kullanılarak NADH'ın amperometrik belirlenmesi	158
4.5.4. NADH'ın amperometrik belirlenmesinde rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun stabilitesi	159
4.5.4.a. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun amperometrik stabilitesi	160
4.5.4.b. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun zamana bağlı kullanım ömrü	161
4.5.4.c. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun ardışık kullanım ömrü ..	162
4.5.4.d. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun tekrar üretilebilirliği	163
4.5.4.e. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun esnekliği	164
4.5.5. NADH'ın belirlenmesinde girişim çalışması ve gerçek numune analizi	165
4.5.6. NADH'ın amperometrik belirlenmesinde rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun diğer elektrotlar ile karşılaştırılması	168
5. SONUÇLAR.....	170
KAYNAKLAR	172
ÖZGEÇMİŞ	182

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Absorbans
A	Kesit hedef alanı
Å	Angstrom
A ⁺ *	Uyarılmış iyon
AgNPs	Gümüş nanopartiküller
b	Işığın numune içinde aldığı yol uzunluğu
C	İletkenin bileşimine bağlı bir sabit
C	Konsantrasyon
C _A	Analit konsantrasyonu
d	Tipin ucundaki en alt atom ile numunedeki en yüksek atom arasındaki uzaklık
D	Difüzyon katsayısı
e	Elektron yükü
E	Potansiyel
E _b	Bağlanma enerjisi
E _k	Kinetik enerji
E _p	Pik potansiyeli
E _{1/2}	Yarı pik potansiyeli
E ⁰	Standart elektrot potansiyeli
E ^{0'}	Formal elektrot potansiyeli
F	Faraday sabiti
G	Grafen
GO	Grafen oksit
h	Planck sabiti
I _t	Tünelleme akımı
IR	Ohmik düşme
i	Akım
i _p	Pik akımı
J	Akım yoğunluğu

KGE	Kalem grafit elektrot
k	Hız sabiti
M*	Molekölün uyarılmış hali
MB	Metilen mavisi
n	Elektron sayısı
Ox	Yükseltgenme
P ₀	Gelen ışığın gücü
PBS	Fosfat tampon çözeltisi
P	Çıkan ışığın gücü
R	İdeal gaz sabiti
Red	İndirgenme
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
s	Saniye
T	Geçirgenlik
t	Zaman
V	Potansiyel fark
w	İş fonksiyonu
α	Elektron transfer katsayısı
v	Tarama hızı
ϵ	Molar absorptivite katsayısı
λ	Dalga boyu
η	Aşırı potansiyel
ν	Frekans
ΔE_p	Pik potansiyelleri arasındaki fark

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Farklı karbon allotroplarının kristal yapıları.....	3
Şekil 1.2. Grafenin yapısı	5
Şekil 1.3. Mekanik ayrıştırma yöntemi ile grafen sentezi	8
Şekil 1.4. CVD yöntemi ile grafen sentezi	9
Şekil 1.5. SiC'den grafen elde edilmesi.....	9
Şekil 1.6. Grafit tabakaları arasında katkılama ve ayrışma işlemleri ile grafen sentezi.....	10
Şekil 1.7. Hummers yöntemi ile GO sentezi.....	11
Şekil 1.8. A) Politetrafloroetilenden (PTFE) yapılmış kalıp, B) Kalıp dökme yöntemi ile hazırlanan grafen kağıdın fotoğrafı.	16
Şekil 1.9. Yazdırma yöntemi ile elde edilen grafen kağıt ve mürekkeplerin fotoğrafı...	16
Şekil 1.10. Baskılama sisteminin temsili gösterimi.	17
Şekil 1.11. Basınç uygulama yöntemi ile grafen kağıt eldesinin şematik gösterimi	17
Şekil 1.12. Vakum filtrasyon yöntemi ile grafen kağıt eldesinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 1.13. MB boyar maddesinin kimyasal yapısı	20
Şekil 1.14. MB'nin indirgenmesi sonucu lökoMB'nin oluşması	21
Şekil 1.15. Elektropolimerizasyon işleminin şematik gösterimi	23
Şekil 1.16. Yüzey sınırlı elektropolimerizasyon işleminin şematik gösterimi	23
Şekil 1.17. Nanoyapıların sınıflandırılması	25
Şekil 1.18. LOD, LOQ, LOL ve doğrusal çalışma aralığını gösteren kalibrasyon grafiği	29
Şekil 1.19. Sinyal/Gürültü, sinyal ve gürültünün bir spektrum üzerinde gösterilmesi ...	30
Şekil 1.20. NAD^+ ve NADH 'ın kimyasal yapısı	33
Şekil 1.21. NAD^+ 'nın NADH 'a indirgenme reaksiyonu	34
Şekil 1.22. NAD^+ ve NADH 'ın UV absorpsiyon spektrumu	34
Şekil 1.23. Redoks metabolizmasının basitleştirilmiş şeması	36
Şekil 2.1. GO ve rGO nanotabakaları ve kağıtlarının karakterizasyonu.....	40
Şekil 2.2. a) Grafen ve b) AgNWs/grafen kağıdın SEM görüntüsü. c) AgNWs/grafen kağıtların elektriksel iletkenliği. İçteki grafik: Düşük AgNWs	

konsantrasyonu içeren AgNWs/grafen kağıtların elektriksel iletkenliği.	
d) rGO, WRC, grafit, grafen ve AgNWs/grafen kağıtların elektriksel iletkenliğinin karşılaştırılması	41
Şekil 2.3. 4 cm çapa sahip CNT/rGO kağıdın A) fotoğrafı, B) yan kesit SEM görüntüsü. C) Mn_3O_4 NPs'nin SEM görüntüsü. D) Mn_3O_4 NPs'nin sulu dispersiyonu, rGO ve ikisinden oluşan 1:1 oranındaki karışımın fotoğrafı (soldan sağa). 4 cm çapa sahip Mn_3O_4 NPs/rGO esnek kağıdının, E) fotoğrafı ve F) yan kesit SEM görüntüsü	42
Şekil 2.4. A) CNT/rGO // Mn_3O_4 NPs/rGO kağıtlarından oluşan iki asimetrik süper kapasitörün seri bağlanmasıyla yeşil LED ışığının yanması. B) Asimetrik süper kapasitörlerin normal, bükülmüş ve kıvrılmış hallerinin (yukarıdan aşağıya) fotoğrafları	43
Şekil 2.5. GO ve farklı PDMS-PGMA bileşimlere [a) GO, b) GO-30 (%30 wt.), c) GO-50 (%50 wt.)] sahip GO/PDMS-PGMA'nın AFM görüntüleri	44
Şekil 2.6. a) GO, PDMS-PGMA, GO/PDMS-PGMA kağıtların gerilme-gerginlik grafikleri. b) GO/PDMS-PGMA kağıdının 49 MPa gerilmeye eşit ~200 g kütleyi taşıdığını gösteren fotoğraf (kalınlık: ~10 μm , genişlik: ~4 mm)....	44
Şekil 2.7. Farklı grafen-esaslı mürekkeplerin ve nanohibrit kağıt materyallerin fotoğrafı.....	45
Şekil 2.8. a) GO ve b) rGO kağıtlara ait XPS spektrumu. c) GO ve rGO kağıtlara ait XRD spektrumu. d) rGO ve rGO-PANI nanokompozitlere ait Raman spektrumu.....	46
Şekil 2.9. Süper kapasitörün 8 A/g akım yoğunluğundaki çevrim davranışı.....	47
Şekil 2.10. A) 2 cm x 2 cm boyutundaki rGO kağıdın fotoğrafı. B) rGO kağıt üzerinde elektrodepozit edilen Cu nanoküplerinin SEM görüntüsü	47
Şekil 2.11. A) 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ + 1,0 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren 0,1 M KCl elektrolit çözeltisi içerisinde a) rGO kağıdın, b) Cu-rGO kağıdın Nyquist eğrisi. B) 10 mM hidrazin içeren 0,1 M KOH içerisinde, 100 mV s^{-1} tarama hızında, a) Cu-rGO kağıdın, b) rGO kağıdın dönüşümlü voltamogramı	48
Şekil 2.12. a) CuO NT/rGO kağıt elektrot hazırlamak için gerçekleştirilen deneysel prosedür. b) CuO NT/rGO kağıdın SEM görüntüsü. İçteki görüntü: CuO NT/rGO kağıt elektrotların fotoğrafı.....	49

Şekil 2.13. a) ~7 cm uzunluğunda ve b) esnek GO kağıdın fotoğrafı. c) ve d) GO kağıdı üzerindeki AuNPs'nin farklı boyutlardaki SEM görüntüsü.....	50
Şekil 2.14. A) GO ve Au-rGO kağıtlara ait XRD spektrumu. B) Au-rGO kağıt, rGO kağıt, Au folyo ve GO kağıt elektrotların 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren çözeltide alınmış dönüşümlü voltamogramları. İçteki grafik: GO kağıda ait voltamogram	50
Şekil 2.15. Farklı kolloidal süspansiyonların UV-görünür bölge spektrumları ve fotoğrafları. A) saf AuNPs, B) çekirdek/kabuk Au@PB, C) saf GO ve D) GO tabakalarına bağlı Au@PB.....	52
Şekil 2.16. A) rGO kağıdın yüzeyinin SEM görüntüsü. B) Karıştırılan çözeltide, H_2O_2 eklemesiyle, potansiyeli -100 mV'ta sabitlenen çalışma elektrotunun amperometrik cevabı.....	52
Şekil 2.17. pMn_3O_4NR/rGO kağıdın, a) hazırlanmasına ilişkin temsili gösterim, b) SEM görüntüsü	53
Şekil 2.18. a) $MnOOH NR/GO$ kağıdına, b) ve c) $pMn_3O_4 NR/rGO$ kağıdına ait TEM ve HRTEM görüntüleri.....	54
Şekil 2.19. a) Membran üzerindeki SnO_2/GO hibrit kompozit, b) indirgeme sonrası SnO_2/rGO hibrit kağıt, c) esnek SnO_2/rGO hibrit kağıdına ait fotoğraflar ..	55
Şekil 2.20. a) SnO_2/rGO kompozitin Raman spektrumu, b) işlem görmüş ve işlem görmemiş SnO_2 NPs'ye ait XRD spektrumu	55
Şekil 2.21. Su içerisinde dağılmış AuNPs ve Au@Pt NPs'nin, A) UV-görünür bölge spektrumu ve fotoğrafı (içteki görüntü). B) Au@Pt NPs'nin TEM ve HRTEM (içteki görüntü) görüntüleri.	57
Şekil 2.22. A) Karıştırılan PBS (pH:7,4) çözeltisinde, ard arda farklı konsantrasyonlarda eklenen NO 'ya karşı Au@Pt-rGO kağıt elektrotun verdiği amperometrik cevap, içteki grafik: NO 'nun düşük konsantrasyonlarda eklenmesiyle alınan amperometrik cevap (uygulanan potansiyel: 750 mV). B) Çalışma elektrotunun kararlılık ve üretilebilirlik testi.	57
Şekil 2.23. a) 3D grafenin optiksel görüntüsü, b) ve c) 3D grafen köpüğün farklı boyutlardaki SEM görüntüleri, d) farklı pozisyonlarda 3D grafen köpüğün Raman spektrumu.....	58

Şekil 2.24. 5,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ içeren PBS’de (pH:7,4) GCE’ye ve 3D grafen elektrotta ait dönüşümlü voltamogramlar.....	59
Şekil 2.25. a) rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıdın hazırlanmasına ait temsili gösterim, b) AgNPs’e ait UV-gör bölge absorpsiyon spektrumu, içte soldaki görüntü: AgNPs’nin fotoğrafı, içte sağdaki görüntü: AgNPs’nin SEM görüntüsü ve c) 1,0 mM PyY ve 0,1 M H_2SO_4 içeren çözeltide rGO/AgNPs elektrotun elektropolimerizasyonu	60
Şekil 2.26. Farklı boyutlarda rGO@ Fe_3O_4 ’e ait TEM görüntüleri.....	62
Şekil 2.27. a) Farklı içeriklere sahip, ~40 μ M kalınlığındaki rGO@ Fe_3O_4 poliüretan şerit kağıtların fotoğrafları. b) Soldan sağa: rGO@ Fe_3O_4 poliüretan şerit kağıdın (%50 wt); magnet ile tutulması, el ile tutulması, bükülmesine ait fotoğraflar. Kuru rGO@ Fe_3O_4 tozunun ve 6,0 mg rGO@ Fe_3O_4 tozunun 5,05 g cam şişeyi magnet ile kaldırmasına ait fotoğraf.....	62
Şekil 2.28. A) a) 0,1 mM MB, b) 0,1 mM MB+2,5 mM SDS, c) 0,1 mM MB+20 μ g/mL rGO/2,5 mM SDS, d) 0,1 mM MB+20 μ g/mL GO içeren 0,1 M PBS (pH:9,0) çözeltisinde Au elektrot üzerinde 15 çevrim ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı: 50mVs ⁻¹ . B) Au(111) elektrot üzerinde, a) poli(MB), b) poli(MB)/rGO, c) poli(MB)/GO ince filmlerinin STM görüntüleri.....	64
Şekil 2.29. A) crGO ve B) GO modifiye GC Elektrot üzerinde poli(MB)’nin oluşumuna ait dönüşümlü voltamogramlar (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15. çevrimler)	66
Şekil 2.30. A) Poli(MB)-crGO modifiye elektrot ve B) poli(MB)-erGO modifiye elektrot ile 0,1 M PBS (pH:7,0) çözeltisinde, 2,0 mM NADH a) yokluğunda ve b) varlığında alınan voltamogramlar.	66
Şekil 2.31. Su içerisindeki MB (kesikli eğri), rGO (noktalı eğri) ve MB/rGO yapılarına ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu	67
Şekil 2.32. MB ve GO arasındaki etkileşimin temsili gösterimi	68
Şekil 2.33. İmmünosensörün üretim basamakları (Mao <i>et al.</i> 2012).....	69
Şekil 2.34. PBS’de, a) rGO+MB, b) rGO+MB+anti-PSA, c) rGO+MB+anti-PSA+ PSA (1,0 ng mL ⁻¹) modifiye GCE’nin dönüşümlü voltamogramları.....	70

Şekil 2.35. A) a) CILE, b) poli(MB)/CILE, c) rGO/CILE ve d) poli(MB)-rGO/CILE elektrotlarının, 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 0,5 M KCl çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları. B) PBS’de (pH:6,0), 0,2 mM DA’nın, a) CILE, b) poli(MB)/CILE, c) rGO/CILE ve d) poli(MB)-rGO/CILE üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.	71
Şekil 2.36. 0,1 M KOH çözeltisinde MB-SAM/Au(111) elektrotun dönüşümlü voltamogramı	72
Şekil 2.37. Au folyo elektrot üzerinde, MB- SAM’in ve poli(MB- SAM)’in ATR-FTIR spektrumu.	73
Şekil 2.38. 0,1 mM MB içeren 0,1 M borat tampon çözeltisinde (pH:9,0), polikristal Au elektrot üzerinde MB’nin elektropolimerizasyonuna ait dönüşümlü voltamogram.....	74
Şekil 2.39. Grafen filmlerinin, EPPG, BPPG’nin, a) 1,0 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ve 1,0 M KCl çözeltisindeki, b) 1,0 mM NADH içeren 0,1 M PBS’deki dönüşümlü voltamogramları	75
Şekil 2.40. PtNPs/PPy kompozit oyuk nanoıgler ile modifiye GCE’nin, a) 0 mM NADH, b) 1,0 mM NADH içeren PBS’deki dönüşümlü voltamogramı	76
Şekil 2.41. a) Karıştırılan 5 mL PBS içerisine, 2, 5 ve 10 µL 100 mM NADH eklemesiyle, PtNPs/PPy kompozit oyuk nanoıgler ile modifiye GCE’nin, 650 mV’ta verdiği amperometrik cevap. b) Akıma karşı NADH’ın kalibrasyon eğrisi	77
Şekil 2.42. 1 mM NADH içeren PBS (pH:7,4) çözeltisindeki, A) çıplak GCE ve B) kitosan, C) IL-rGO/kitosan (NaBH ₄ ile indirgeme sonrası), D) rGO/kitosan, E) IL-rGO/kitosan (NaBH ₄ ile indirgeme öncesi) modifiye GCE’nin dönüşümlü voltamogramları.....	78
Şekil 2.43. 0,05 M PBS’ye, (pH:7,4) 0,25 mM konsantrasyonunda NADH eklenmesiyle, IL-rGO/kitosan modifiye GCE’nin 450 mV’ta verdiği amperometrik akım cevabı	79
Şekil 2.44. 0,1 M PBS (pH:7,0) içerisinde, 1,0 mM NADH a) yokluğunda ve b) varlığında, rGO/IL-SPE’nin dönüşümlü voltamogramı.....	79
Şekil 2.45. A) a) Çıplak GCE ve b) rGO/IL-SPE’nin, 600 mV’ta, PBS’deki 1,0 mM NADH’a karşı verdiği kararlılık cevabı, B) 2,0 mM AA ve 2,0 mM	

NADH içeren 0,1 M PBS içerisinde rGO/IL-SPE'nin dönüşümlü voltamogramı.	80
Şekil 2.46. A) 5,0 mM NADH içeren 0,1 M PBS'de (pH:7,4), a) Au-TiO ₂ /rGO, b) Au/rGO ve c) TiO ₂ /rGO modifiye elektrotların dönüşümlü voltamogramı. B) 400 mV sabit potansiyelde karıştırılan 0,1 M PBS (pH:7,4) içerisine, ardı ardına 10 µM NADH eklenmesiyle, a) Au-TiO ₂ /rGO, b) Au/rGO ve c) TiO ₂ /rGO modifiye elektrotlar için akım zaman eğrileri.	81
Şekil 3.1. a) İki elektrotlu, b) üç elektrotlu hücreler	82
Şekil 3.2. Standart hidrojen elektrot	84
Şekil 3.3. Doygun kalomel elektrot	85
Şekil 3.4. Ag/AgCl referans elektrot	86
Şekil 3.5. Platin tel karşıt elektrotlar.....	87
Şekil 3.6. Farklı tipteki çalışma elektrotları.....	88
Şekil 3.7. Hummers yöntemi ile GO sentezinin temsili gösterimi	91
Şekil 3.8. a) AgNPs'ye ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu. İçteki görüntü: AgNPs dispersiyonunun fotoğrafı. b) AgNPs için Au(111) yüzeyinde alınan SEM görüntüsü.	92
Şekil 3.9. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotların hazırlanmasının şematik gösterimi.....	93
Şekil 3.10. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu sırasında kullanılan üç elektrotlu hücre sisteminin fotoğrafı	94
Şekil 3.11. Dönüşümlü voltametrde, a) çalışma elektrotuna uygulanan doğrusal potansiyel programı ve b) elde edilen dönüşümlü voltamogram	99
Şekil 3.12. Karıştırılan kör çözelti içerisine, ardarda farklı derişimlerde analit çözeltisinin eklenmesiyle elde edilen amperomogram.....	102
Şekil 3.13. Amperomogramdan türetilen kalibrasyon grafiği	102
Şekil 3.14. Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım cevabı	104
Şekil 3.15. Lissajous şeklinin kaynağı.....	106
Şekil 3.16. Empedans vektörüne sahip Nyquist grafiği.	107
Şekil 3.17. Tek zaman sabitine sahip basit eşdeğer devre	107
Şekil 3.18. Rayleigh ve Raman saçılımının mokekül enerji diyagramı ile gösterimi ..	111

Şekil 3.19. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılımları	112
Şekil 3.20. Elektron demetinin örnek ile etkileşimi.....	114
Şekil 3.21. Bir SEM cihazının şematik gösterimi.....	115
Şekil 3.22. XPS’de gözlenen fiziksel olayların şematik gösterimi.....	117
Şekil 3.23. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı	119
Şekil 3.24. STM ile a) sabit yükseklik ve b) sabit akım modunda tarama şekilleri	121
Şekil 3.25. STM’in şematik gösterimi	122
Şekil 3.26. Dört-nokta uç konfigürasyonunun şematik gösterilişi.....	124
Şekil 4.1. rGO modifiye edilen Au(111) yüzeyinin STM görüntüsü	126
Şekil 4.2. GO dispersiyonu, MB çözeltisi, AgNPs süspansiyonu ve GO/MB/AgNPs kompozit karışımına ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	128
Şekil 4.3. 0,1 mg/mL GO dispersiyonu ve 0,1 mM MB çözeltisi kullanılarak farklı hacim oranlarında hazırlanan GO/MB kompozit karışımlarına ait UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	129
Şekil 4.4. GO (a, d), GO/MB/AgNPs (b, e), rGO/MB/AgNPs (c, f) kağıtlara ait fotoğraflar.....	131
Şekil 4.5. 0,2 M PBS (pH:9,0) içerisinde, rGO/MB/AgNPs kompozit kağıt elektrotta bulunan MB moleküllerinin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu için; a) 0,6 V, b) 0,7 V, c) 0,8 V ve d) 0,9 mV üst oksidasyon potansiyellerinden dönülerek alınmış dönüşümlü voltamogramlar	133
Şekil 4.6. (a, b) rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtdına ait fotoğraflar	135
Şekil 4.7. GO, rGO, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıtlara ait XRD verileri	136
Şekil 4.8. 20 kat fazla oranda eklenen AgNPs süspansiyonu ile hazırlanan rGO/MB/AgNPs kompozit kağıda ait XRD verisi.....	137
Şekil 4.9. 20 kat fazla oranda eklenen AgNPs süspansiyonu ile hazırlanan rGO/MB/AgNPs kompozit kağıdın fotoğrafı.....	138
Şekil 4.10. a) rGO, b) rGO/MB, c) rGO/MB/AgNPs ve d) rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtlara ait SEM görüntüleri.....	139
Şekil 4.11. GO, rGO, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtlarına ait Raman spektrumu.....	140
Şekil 4.12. GO ve rGO kağıtlarına ait XPS spektrumu	142

Şekil 4.13. a) rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtlara ait XPS spektrumu. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıta ait b) C(1s) ve c) N(1s) piklerine ait detaylı XPS spektrumu.....	143
Şekil 4.15. a) 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ içermeyen 0,1 M KNO_3 çözeltisinde rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrota ait dönüşümlü voltamogram. 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisinde; b) rGO, c) rGO/MB, d) rGO/MB/AgNPs ve e) rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar.....	148
Şekil 4.16. a) 1,0 mM HI içeren ve b) içermeyen 0,1 M KNO_3 çözeltisinde kalem grafit uç elektrot üzerinde 2 çevrim ile alınmış dönüşümlü voltamogramlar	149
Şekil 4.17. rGO, rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlara ait Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre.....	150
Şekil 4.18. a) 2,0 mM NADH içeren ve b) içermeyen 0,1 M PBS’de (pH:7,0) rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar	153
Şekil 4.19. NADH’ın oksidasyonuna ait reaksiyon	153
Şekil 4.20. 2,0 mM NADH içeren 0,1 M PBS’de (pH:7,0), farklı çevrim sayıları ile hazırlanan rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar	155
Şekil 4.21. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu için çevrim sayısının NADH’ın anodik pik akım yoğunluğu üzerine etkisi	155
Şekil 4.22. 2,0 mM NADH içeren, farklı pH değerlerine sahip 0,1 M PBS’de rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrota ait dönüşümlü voltamogram.....	157
Şekil 4.23. Analit çözeltisinin pH değerinin, rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot kullanılarak ölçülen NADH’ın anodik pik akım yoğunluğu üzerine etkisi	157
Şekil 4.24. 1000 rpm’de karıştırılan 0,1 M PBS (pH: 7,0) içerisine, farklı konsantrasyonlarda NADH eklemesiyle, rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun, 535 mV’ta verdiği amperometrik cevap	158

Şekil 4.25. Akım yoğunluğu-zaman grafiğinden türetilen, NADH'ın akım yoğunluğuna karşı kalibrasyon eğrisi.....	159
Şekil 4.26. 0,1 M PBS'deki (pH:7,0) 2,0 mM NADH'a, rGO, rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs elektrotların verdikleri amperometrik cevap stabilitesi.....	160
Şekil 4.27. Atmosfer şartlarına maruz bırakılan ve farklı zaman aralıklarında kullanılan rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot üzerinde NADH'ın elektrooksidasyonu için pik akım yoğunluğundaki zamana bağlı % değişim.....	162
Şekil 4.28. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun ardışık kullanım sayısına bağlı olarak NADH'ın elektrooksidasyonu için pik akım yoğunluğundaki değişim	163
Şekil 4.29. Farklı zamanlarda, aynı yöntem ile hazırlanan rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotlar kullanılarak elde edilen NADH'ın anodik pik akım yoğunluğundaki % değişim.....	164
Şekil 4.30. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot üzerinde katlama sayısına bağlı olarak elde edilen NADH'ın anodik pik akım yoğunluğundaki % değişim.....	165
Şekil 4.31. 2,0 mM AA içeren ve 2,0 mM NADH+2,0 mM AA içeren 0,1 M PBS'de (pH:7,0) rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	166
Şekil 4.32. Askorbik asitin yükseltgenme reaksiyonu	166

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Farklı bileşenlerle hazırlanan kağıt elektrotlara ait iletkenlik değerleri ...	146
Çizelge 4.2. Farklı bileşenlerle hazırlanan kağıt elektrotlara ait R_u ve R_p değerleri	151
Çizelge 4.3. Gerçek numunelerde NADH miktarının amperometrik olarak belirlenmesi.....	167
Çizelge 4.4. NADH'ın amperometrik belirlenmesinde rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun literatürdeki diğer destekli elektrotlar ile karşılaştırılması.....	169

1. GİRİŞ

Endüstriyel, medikal ve çevresel uygulamalarda sahip oldukları önemden dolayı sensör alanındaki araştırmalar, son 20–30 yılda oldukça önem kazanmıştır. Malzeme biliminin gelişmesiyle ortaya çıkan yeni materyallerin de bu alana uygulanmasıyla birlikte sensörlere olan ilgi artmıştır.

Kimyasal sensörler, kimyasal türlerin saptanması ve ölçümü için artan gereksinimlere cevap veren önemli analitik cihaz sistemleridir. Analiz edilen türün varlığı ve konsantrasyonu hakkında bilgi veren kimyasal sensörler, analitik kimya bilim alanına yeni girdiği halde, teknolojiadaki olağanüstü ilerleme bu alanda yenilikleri teşvik etmiştir. Birçok analitik işlemde, kimyasal sensörler gaz veya sıvı fazda ilgili kimyasal türlerin aktivite veya konsantrasyonlarını izlemede kullanılmaktadır. Bundan dolayı, kimyasal sensörler, sürekli kimyasal analiz gerektiren klinik teşhisler, çevre kirliliğinin izlenmesi, yiyecek ve ilaçların analizinde kullanım alanı bulmaktadır.

Elektrokimyasal sensörler diğer yöntemlerle kıyaslandığında ekonomik ve taşınabilir olması, kolay kullanıma sahip olması, analiz zamanının kısa olması ve minyatürize olabilmesi gibi çeşitli avantajlara sahip olduğundan tayin işlemleri için mükemmel ölçüm cihazları olarak görülmektedir. Biyolojik öneme sahip pek çok bileşik elektrokimyasal yöntemle tayin edilebilmektedir. Elektrokimyasal yöntemle tayin edilebilen biyolojik maddeler arasında glikoz, hidrojen peroksit (H_2O_2), dopamin (DA), askorbik asit (AA), nitrit (NO_2^-) ve nikotinamid adenin dinükleotit indirgenmiş formu (NADH) gibi bileşikler sayılabilir.

Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan iki ya da daha fazla materyalin birleştirilmesi sonucu, kendini oluşturan materyallerden farklı karakteristik özellik gösteren yapılar kompozit materyal olarak adlandırılır. Bileşenler kompozit yapı içerisinde ayrı ayrı bulunabildiği gibi birbirleriyle etkileşim halinde de bulunabilirler. Polimerik yapılar, metal oksitler, metal nanopartikülleri ve karbon materyalleri önemli

özelliklerinden dolayı kompozit materyal bileşeni olarak son yıllarda sıkça tercih edilmektedir.

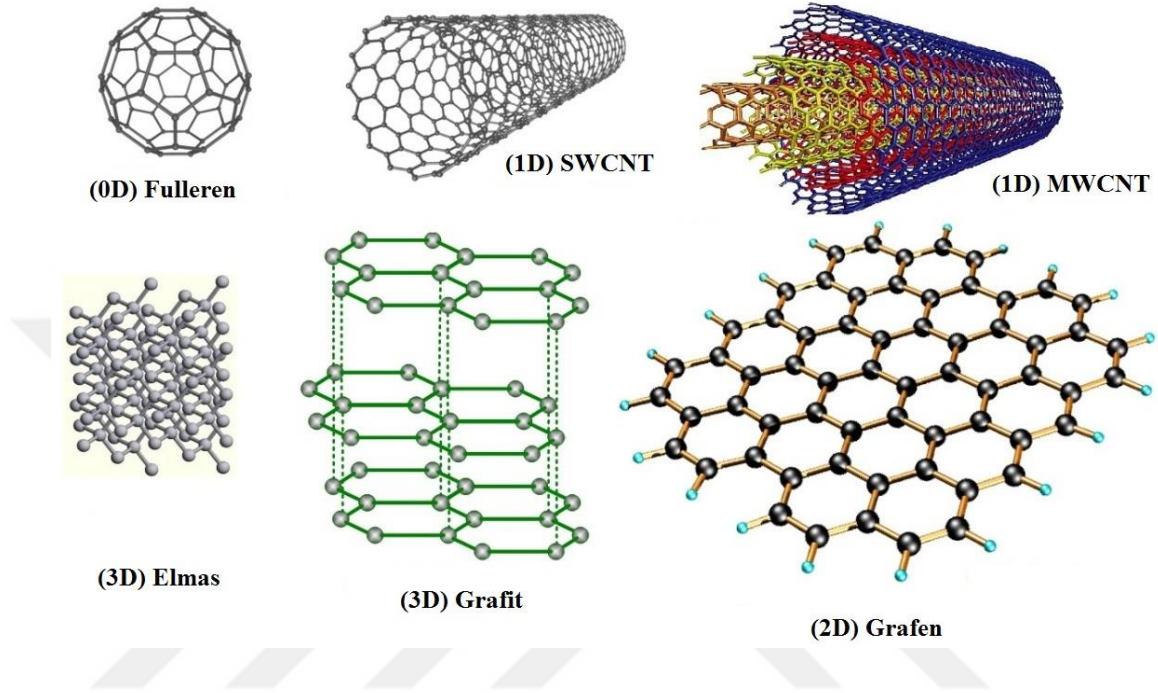
Polimerik yapılar kolay sentez, düşük maliyet, ileri elektronik özellikleri, kontrol edilebilir kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri, çevresel kararlılığı ve biyouyumluluk gibi özellikleriyle elektroanalitik uygulamalarda büyük avantaj sağlamaktadır. Bunun yanında bu yapıların, hafif ağırlıklı, esnek ve korozyona karşı dirençli olmaları, kompozit materyali olarak kullanımı için üstünlük sağlamaktadır.

Karbon materyaller, güçlü mekanik dayanıklılık, yüksek elektriksel iletkenlik, termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı bilimsel ve teknolojik alanda çok büyük ilgi görmeye başlamıştır. Dünya çapında yapılan çalışmalara bakıldığında, batarya, enerji depolama, kapasitör, güneş pili ve sensör gibi birçok uygulamada karbon materyalleri ilk sırayı almaktadır. Bununla beraber karbon materyaller, polimerik yapılar ve metal nanopartiküllerin bir araya gelmesiyle oluşan kompozit materyallerin, sahip oldukları üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı birçok alanda popüler olmaya devam edecekleri öngörülmektedir.

1.1. Karbon Materyaller

Doğada en çok bulunan dördüncü element olan karbon, kömür gibi az değerli bir maddeden, en değerli maddelerden biri olan elmasa kadar çok farklı fiziksel özellikler sergileyen maddelerin temelini oluşturur. Bu farklı özellikler karbon atomlarının kendi aralarında bağlanma geometrisine bağlı olarak gelişmektedir. Karbon sp , sp^2 , sp^3 şeklinde bağlar yapar ve bu durum karbon yapıları malzemelerin boyutunu belirler. Karbonun allotropları arasında genel olarak grafit ve elmas gibi günlük hayatta çok iyi bilinen allotropların yanı sıra fulleren, karbon nanotüpler ve grafen gibi sentezlenmiş formları da mevcuttur. Bu karbon topluluğu fulleren ve nanoelmas gibi 0 boyutlu (0D); tek duvarlı (single-walled carbon nanotube: SWCNT) ve çok duvarlı (multi-walled carbon nanotube: MWCNT) karbon nanotüpler gibi 1 boyutlu (1D); grafen gibi 2 boyutlu (2D); grafit ve elmas gibi 3 boyutlu (3D) karbon materyallerini içerir. 0D'den

3D'ye kadar allotropu olan karbon, bu özelliği ile bilinen elementler arasında tektir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Farklı karbon allotroplarının kristal yapıları (Anonymous 2017d)

Karbonun en ünlü allotropu olan elmasta, her karbon atomu dört farklı karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluşturur. Elmas, bilinen en sert maddelerden biridir ve sertliğinden dolayı endüstriyel aletlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstride cam kesici, taş yontucu, delici ve perdahlayıcı aletlerde kullanılır. Elmas, düşük elektrik iletkenliğine ve yüksek termal iletkenliğe sahiptir.

Grafit, karbonun yaygın olarak bilinen allotroplarının en kararlı olanıdır. Grafit günlük hayatımızda yaygın olarak kullanılan kurşun kalemin içeriğini oluşturur. Saydam ve sert olan elmasın aksine grafit, ışığın geçmesine imkan vermeyen yumuşak bir maddedir. Elmas ısıyı iletir elektrigi iletmezken grafit çok yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve ısı yalıtkanı olarak kullanılır. Aynı zamanda elektrigi çok iyi iletir. Bu özelliği ile pillerde ve ark lambalarında kullanılmasının yanı sıra, elektrot olarak da kullanılır. Son zamanlarda, uzay kapsüllerinin ısı kalkanlarının yapımında da grafit kullanılmaktadır.

Ayrıca grafit lastikte, otomobil balataalarında, kibritte ve motor yağlarında katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır.

Grafitteki her karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yapar. Grafit, bal peteği kristal yapısındaki kafesler içeren tabakaların bir araya gelmesiyle oluşan bir maddedir. Tabakaların her biri iki boyutludur ve birbirine zayıf van der Waals kuvveti ile bağlıdır.

Başka bir karbon formu da son yıllarda keşfedilen, neredeyse tek boyutlu karbon formu olan karbon nanotüplerdir (Oberlin 1976). Karbon nanotüplerin yapısı, grafiti oluşturan tabakalardan birinin veya birkaçının tüp şeklinde katlanmasıyla oluşur (Iijima 1991). Karbon nanotüpler silindirik yapısıyla karbonun bir allotropu ve fulleren yapısal ailesinin üyelerindendir. Karbon nanotüpler, 1991 yılında keşfedildiğinden beri geniş yüzey alanı, olağanüstü optik ve elektriksel özelliklerine ek olarak, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel kimyasal ve termal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı çoğu alanda uygulama potansiyeline sahiptir.

Nanokarbon ailesinin yeni bir üyesi de fullerenlerdir (Kroto *et al.* 1985). Fullerenler ilk olarak 1985 yılında Rice Üniversitesindeki araştırmacılar tarafından keşfedilmiş ve bununla birlikte yeni bir dönem başlamıştır. Fullerenlerin yapıları ve özellikleri nanomalzemeler alanında dev bir araştırma konusudur. Yapıları sadece karbon atomlarının oluşturduğu kapalı bir küre şeklindedir ve bir nanometre çapındadır. Bir nanometrenin, bir milimetrenin milyonda biri olduğu düşünülürse, bu bir insan tırnağının her saniyede uzadığı miktar kadardır. Bu özel yapı onlara üstün fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırmıştır. Bu özelliklerinden dolayı süperiletkenler, sensörler, optik ve elektronik cihazlar, polimerler ve biyolojik uygulamalar için geniş bir uygulama potansiyeline sahiptirler. Fullerenlerin boş küre, elips ve tüp gibi farklı formları bulunmaktadır. Fullerenler, 1996 yılında Kimya alanında Nobel Ödülü ile ödüllendirilmiştir (Kroto *et al.* 1985).

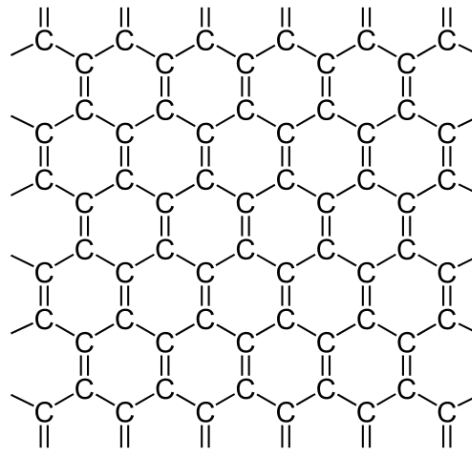
İlk olarak 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından izole edilen grafen; karbon nanotüpler, grafit ve fulleren gibi bazı karbon allotroplarının temelini oluşturmaktadır.

Pek çok yeniliğe kapı açması beklenen grafende karbon atomlarının diziliminin düzlemsel, hekzagonal yapıda olması; grafit, karbon nanotüpler ve fullerenler için yapılan tüm hesaplamalarda başlangıç noktası olmuştur (Katsnelson 2007).

1.1.1. Grafen ve özellikleri

Karbonun allotropu olan grafen; sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarının tek atomik tabaka şeklinde iki boyutlu oluşturduğu bir yapıdır. Bal peteği kristal yapısında olan grafen tek tabakalı grafit olarak da bilinir. Karbon atomları, 1s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120° açılı sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan pz orbitalleri de grafen malzemesine sıra dışı özellikler kazandırmaktadır (Şekil 1.2).

Grafen yapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak $1,42 \text{ \AA}$ iken grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık $3,35 \text{ \AA}$ 'dur. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanlar arasındaki bağlar oldukça zayıftır.



Şekil 1.2. Grafenin yapısı (Anonymous 2017a)

Grafen, kimyasal olarak çok reaktif olmadığından kararlı bir malzeme olup, aynı zamanda iyi bir iletkenidir. Sıcaklıktan bağımsız olarak yüksek yük mobilitesine sahiptir

(15000 cm²/Vs). Yüksek şeffaflığa sahip olan grafenin, tek tabakalı yapısı beyaz ışığın %2,3'ünü soğurmakta ve tabaka sayısı arttıkça rengi değişim göstermektedir. Elmas kadar sert bir malzeme olup kendi içinde dalgalı bir yapıya sahiptir. Bu yapısı grafenin daha esnek olmasını sağlayarak mekanik özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Yarıiletken özelliği gösteren grafenin elektriksel iletkenliği $\sim 2,5 \times 10^6$ S/m'dir. Grafende, her karbon atomu 3 tane komşu karbon atomuyla σ (sigma) bağı yaparken, 2pz orbitaliyle de π bağı yapar ve bu bağlar sistemde delokalize olarak düzlem üzerinde iletkenlik özelliği sağlar. Grafen, yüksek spesifik yüzey alanı, mükemmel transfer performansı, yüksek mekanik kuvveti ve oldukça yüksek termal iletkenliği ile, grafen esaslı elektronik, kompozit materyaller, moleküler gaz sensörleri, enerji depolama, enerji dönüşümü, süper kapasitörler, yakıt hücreleri, güneş pilleri, hassas kimyasal dedektörler, transistörler ve biyosensör uygulamalarında mevcut teknolojinin yerini almaya aday materyal olarak gösterilmektedir.

Her ne kadar grafenin sentezlenebilmesi oldukça geç olsa da grafenin elektronik özelliklerinin araştırılmaya başlanması 1946'lara kadar uzanmaktadır. İlk grafen çalışmalarından birini P. R. Wallace yapmıştır. Wallace grafen kelimesini kullanmayıp yerine "tek katmanlı yapı" dediği çalışmada grafenin enerji-bant yapısını incelemiş ve bu çalışmasını 3 boyutlu grafitin elektronik özelliklerini anlamaya çalışmakta kullanmıştır. Grafenin keşfi, 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nden Prof. Dr. Andre K. Geim ve Prof. Dr. Konstantin Novoselov'un başarılı bir şekilde tek tabaka kalınlığında saf grafen tabakasını izole etmeleriyle başlamıştır. İkili, grafitten küçük bir parça madde kaldırmak için yapıştırıcı bant kullanarak oldukça ilkel ve aslında basit bir yöntemle onlarca yıldır süren grafenin varlığına dair tartışmalara son vermişlerdir. Şimdilerde elbette ki bu yöntemin dışında pek çok fiziksel ve kimyasal yöntemle grafenin sentezi mümkün olmaktadır.

1.1.2. Grafenin sentez yöntemleri

Elementel karbonun iki boyutlu hegzagonal formu olan grafen, çağımızın mucize materyali olarak görülmektedir. Bu nedenle grafenin optiksel, elektronik, termal ve

mekanik özellikleri üzerine, araştırmacıların yaptıkları çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Geim ve Novoselov mekanik ayrıştırma yöntemiyle grafitten birkaç ya da tek tabakalı grafeni sentezledikten sonraki günümüze kadar geline süreçte grafen ve sentezi ile alakalı çok sayıda farklı çalışma gerçekleştirilmiştir.

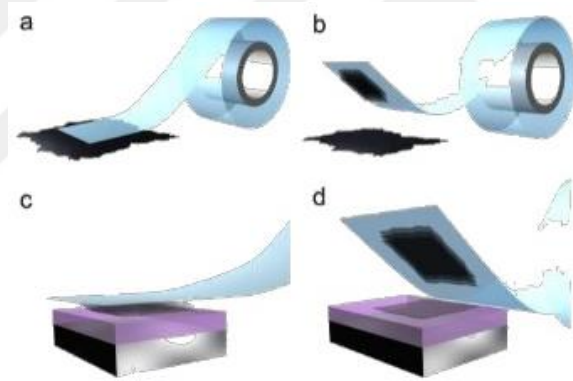
1.1.2.a. Mekanik ayrıştırma

Grafen tabakalarının üst üste gelmesi ve bu tabakaların zayıf van der Waals kuvveti ile bağlanması sonucu grafitin oluştuğu düşünülürse, grafenin grafitten çıkılarak sentezlenmesi ilk düşünülen sentez yöntemi olarak ortaya çıkmıştır. Grafit, doğal ve sentetik olmak üzere iki çeşittir. Yüksek kaliteli doğal grafit tek kristal formda yaklaşık 1 mm düzlem boyutuna sahiptir. Bu boyuta sahip kristal grafit ile çalışmak oldukça zor olduğundan daha geniş alana sahip sentetik grafit eldesi gerçekleştirilmiştir. Yüksek yönelimli pirolitik grafit (Higly-Oriented Pyrolytic Graphite:HOPG) olarak adlandırılan sentetik grafit, hidrokarbonların sıcaklık ve basınç altında ayrışması sonucu elde edilir. Bu yöntem ile elde edilen grafit kristallerinin boyutları, doğal grafit ile karşılaştırıldığında daha geniştir. Dolayısıyla HOPG'in ayrıştırılması çok daha kolaydır.

HOPG'nin sentezlenmesi, grafenin bu maddeden ayrıştırılması düşüncesinin ortaya çıkmasına yol açmıştır. A. Geim ve K. Novoselov 2004 yılında tek ve çok katmanlı grafenin elektronik ölçümlerinin yer aldığı bir makale yayınlamıştır. Grafitten mekanik ayrıştırma, daha yaygın adıyla yapışkan bant metodu ile grafen elde edilmiştir. Bu çalışmada yapışkan bant HOPG üzerine yapıştırılıp çekilmiş, bant aktarılan grafit tekrar başka bantla yapıştırılmış ve bu iş sürekli yapılmak kaydıyla grafen izole edilmiştir (Şekil 1.3). Novoselov ve Geim bu yöntemle yapışkan bir bantı 12 kez kadar tekrarlayarak 1 µm kadar kalınlıkta grafit tabakasından tek tabaka ince örneği elde edebilmişlerdir.

Aslında grafitin ve diğer atomik kristallerin mekanik ayrıştırılması yeni bir teknik değildir. Taramalı uç mikroskopları ile çalışan araştırmacılar, bu metodu taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) için kalibrasyon

işlemi yaparken referans yüzeyler elde etmede kullanıyorlardı. Ancak Novoselov ve grubu, HOPG üzerine yapıştırıcı bandı tekrar tekrar yapıştırıp çekerek tekli grafit katmanından oluşan grafeni izole etmekle kalmayıp aynı zamanda izole edilen bu katmanları optik mikroskop yardımıyla gözlemlemiştir. Grafen, kazandığı bu ivme sayesinde sentezlenme ve incelenme imkanı bulmuş ve 2010 yılında bahsi geçen iki bilim insanına Nobel Fizik Ödülünü kazandırmıştır. Daha sonraları kütlesiz Dirak Fermiyonları (Novoselov *et al.* 2005), anormal kuantum hall etkisi (Zhang *et al.* 2005), oda sıcaklığında balistik taşınma (Novoselov *et al.* 2004), Klein paradoksu (Andrea *et al.* 2009) gibi yeni olguların grafende deneysel olarak gözlenmesi, grafene olan ilginin son derece artmasını ve günümüzde de artmaya devam etmesini sağlamıştır (Geim *et al.* 2007).

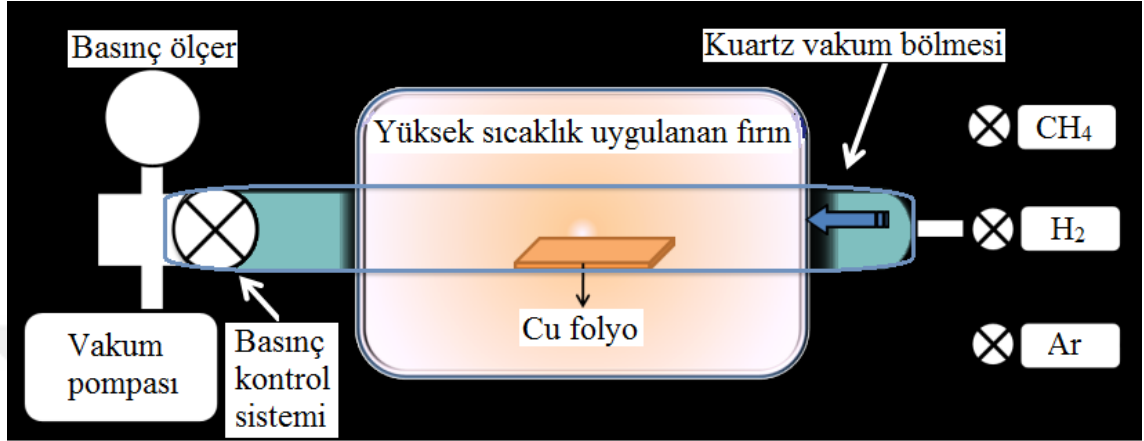


Şekil 1.3. Mekanik ayrıştırma yöntemi ile grafen sentezi (Anonymous 2017c)

1.1.2.b. Kimyasal buhar depozisyonu

Kimyasal buhar depozisyon (chemical vapor deposition: CVD) yöntemi, yüksek saflıkta katı malzemeleri üretmek için kullanılan bir işlemdir. Bu yöntemde, alttaş olarak silisyum, nikel ve bakır gibi metal tabakalar kullanılır. Temel olarak, belirli bir sıcaklıkta tavlama yapılmasının ardından, alttaşın bulunduğu ortam bir karbon kaynağı (hidrokarbonlar, sekonder alkoller gibi organik bileşikler), hidrojen ve argon gazları geçirilerek hidrojenin katalizlemesiyle karbon kaynağından gelen karbon atomlarının metal yüzeyi ile reaksiyonu sonucu grafen sentezi gerçekleşmiş olur (Şekil 1.4). Bu

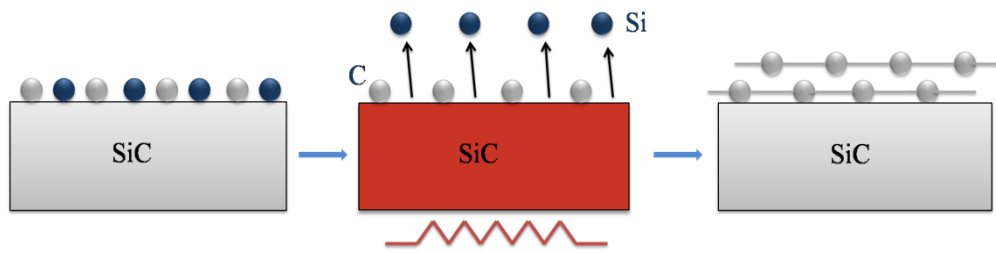
yöntem, geniş alana sahip yüksek kalitede grafen eldesi ve grafenin istenilen yüzeye kolayca transfer edilebilmesi gibi avantajlara sahiptir.



Şekil 1.4. CVD yöntemi ile grafen sentezi (Anonymous 2017d)

1.1.2.c. Epitaksiyel büyüme

Grafen senteziyle ilgili yöntemlerden bir diğeri de ısısal bir işlemle, büyük alanlara sahip grafen üretimi sağlayan SiC bileşiğinin bozunması reaksiyonudur (Şekil 1.5).

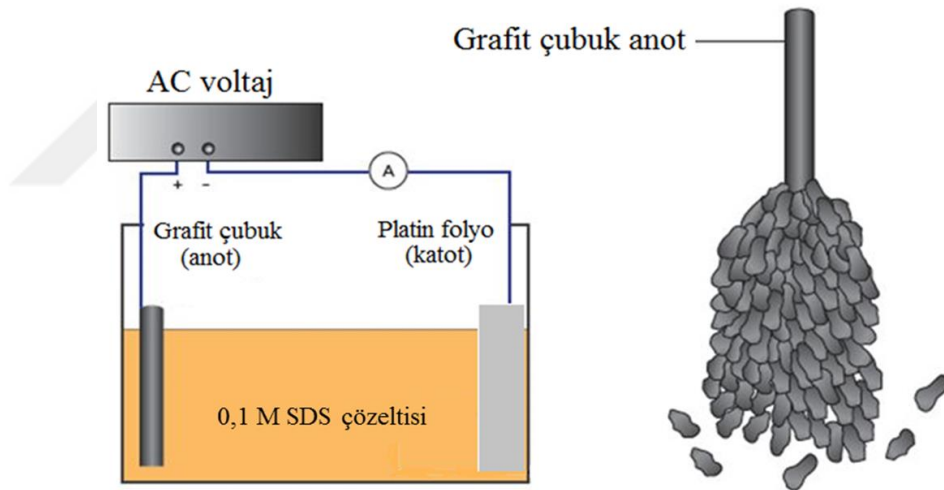


Şekil 1.5. SiC'den grafen elde edilmesi

Bu metot, ayrıca Si alttaşı üzerine tekrar bir aktarım işlemi gerektirmediği için, Si bazlı teknolojik uygulamaların üretim teknikleri için avantajlıdır. Fakat işlemler esnasında yüksek sıcaklıklar kullanıldığı için reaksiyon kontrolünün zorlaşması ve bu esnada yapıda kusurların oluşması yüksek kalitede malzeme üretimini sağlayamadığından dezavantajlıdır (Peng *et al.* 2008).

1.1.2.d. Elektrokimyasal yöntem

Günümüzde uygulanan elektrokimyasal sentez yöntemlerinden birincisi; iki elektrotlu hücrede grafitin anot olarak kullanılarak, grafitin yükseltgenmesi ve ayrışması ile grafen oksit (GO) eldesidir (Luo *et al.* 2008). Bir diğer yöntem temel olarak iki basamak üzerinden gerçekleşir. Bunlar elektrokimyasal olarak katılama ve ayrışma işlemleridir (Alanyalıoğlu *et al.* 2012). İki elektrotlu hücrede grafit elektrotun oksidasyonu sonucu sodyum dodesil sülfatın (SDS) katılması yapılır. Katılama işlemi uygulanmış grafit elektrota elektrokimyasal indirgenme ile ayrışma işlemi uygulanır ve katmanlarının arasına SDS girmiş olan grafitin tabakalarına ayrışması ile grafen sentezlenir (Şekil 1.6).



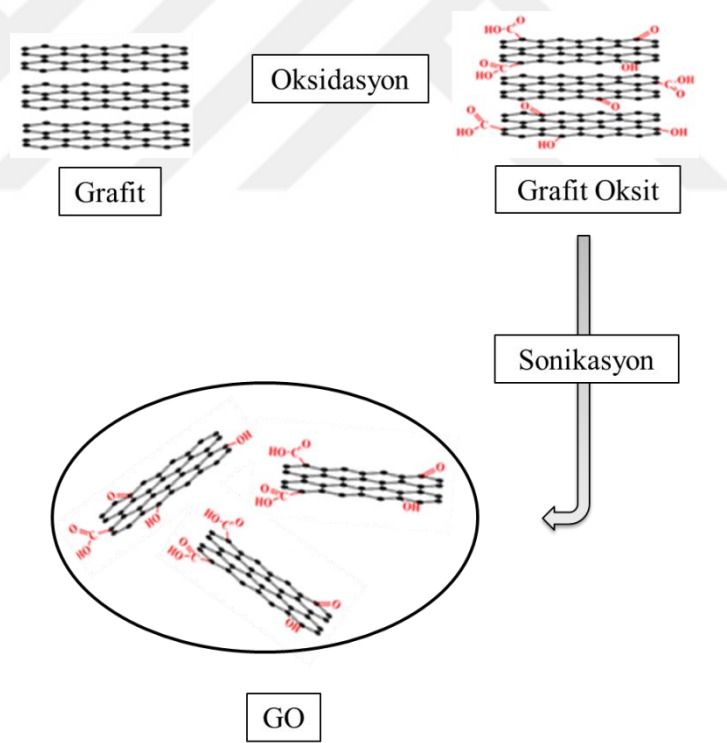
Şekil 1.6. Grafit tabakaları arasında katılama ve ayrışma işlemleri ile grafen sentezi (Öztürk *et al.* 2016)

Bu yöntemde sentezlenen grafenden yüzey aktif moleküllerinin uzaklaştırılması zordur, bu durum grafenin elektriksel ve elektrokimyasal özelliklerini olumsuz etkiler. Genellikle sadece tek tabaka grafen değil farklı kalınlıkta grafen karışımı ürün elde edilir.

1.1.2.e. Grafitin kimyasal oksidasyon ve redüksiyonu

Grafenin izole edilmesinden sonra ilk sentezleme yöntemi, grafitin kimyasal olarak grafit oksite yükseltgenip ardından kuvvetli bir indirgeyici ile grafene indirgenmesiyle sentezlenmiştir. Bu teknik grafenin büyük miktarlarda üretilebilmesi için en uygun tekniktir.

İlk olarak 1859 yılında Brodie tarafından grafit oksit hazırlanmış (Brodie 1960), ardından Staudenmaier üzerinde değişiklik yapmıştır (Staudenmaier 1898). 1957 yılında Hummers ve grup arkadaşları, bugün de yaygın olarak kullanılan grafitin kimyasal oksidasyon ve redüksiyonu ile grafen sentezi metodunu geliştirmiştir.



Şekil 1.7. Hummers yöntemi ile GO sentezi

Hummers metodunda temel olarak, grafitte $K_2S_2O_8$ ve P_2O_5 içeren derişik H_2SO_4 çözeltisi eklenir. Belirli bir sıcaklıkta belirli bir süre bekletildikten sonra yıkama ve filtrasyon işlemleri sonucu ön-okside olmuş grafit oksit elde edilir (Şekil 1.7). Elde

edilen ürün kurutulduktan sonra sıcaklık kontrolü altında üzerine H_2SO_4 ve $KMnO_4$, ardından saf su ve H_2O_2 eklenir. Böylece sarı-kahverengi bir süspansiyon elde edilir. Bu süspansiyon filtrasyon ve yıkama işlemine tabi tutulur, ardından %2,0 dağılımlı olacak şekilde su içinde dispersiyonu hazırlanır. Elde edilen dispersiyona 3 hafta diyaliz işlemi uygulanır ve diyaliz ile dispersiyonda bulunan metal iyonlarının uzaklaşması sağlanır. Diyaliz işleminden sonra süzülerek kurutulanan ürün grafit oksittir. Grafit oksit su içerisinde dispers edilir ve böylece GO dispersiyonu hazırlanmış olur (Şekil 1.7) (Hummers and Offeman 1958).

1.1.3. GO ve özellikleri

GO'nun özellikleri, sentez yöntemi ve oksidasyon derecesine bağlı olarak değişmektedir. Oksidasyon işlemi grafitin sp^2 hibrit yapısının kısmen kırılmasına yol açsa da, GO ana grafit katmanı yapısını korur. Oksidasyon işlemi sonucunda bu ana katman üzerinde ve katman uçlarında oksijen içeren hidroksil, epoksi, karbonil ve karboksil grupları gibi fonksiyonel gruplar oluşur ki, bu gruplar GO'ya hidrofilik özellik kazandırır. Bu sayede GO, suda ve sulu çözücülerde kolaylıkla dispers olur. Tipik GO dispersiyonunun rengi konsantrasyonuna bağlı olarak koyu kahverengi ile sarı arasında değişir.

GO parçalarının şekli, genel olarak düzensiz ve kıvrımlıdır. GO, başlangıç grafitin katman boyutuna, oksidasyon zamanı ve oksidasyon işlemine bağlı olarak birkaç nm'den mm'ye kadar değişen yanal boyuta sahiptir. İyi bir şekilde dispers olmuş tek tabaka GO'nun kalınlığı AFM ile ölçülmüş ve 1,0 nm ile 1,4 nm arasında değiştiği bulunmuştur. Oksidasyon işlemi sonucunda GO tabakalarının oksijenli gruplar içermesi GO'nun kalınlığının, tek tabaka grafenin kalınlığından (0,7 nm) daha fazla olmasına yol açmıştır (Perrozzi *et al.* 2015).

GO özellikle yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel gruplardan dolayı birçok materyal ile kolaylıkla fiziksel ya da kimyasal etkileşime girebilmektedir. Boyar maddeler, çeşitli metal nanopartiküller ve metal oksitler GO ile kolayca etkileşebilen materyaller

arasında sayılabilirler. Bu özelliğinden dolayı GO ile kompozit materyal hazırlamak oldukça kolaydır.

GO yapısındaki sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarına bağlı oksijen içeren grupların varlığı ve sp^2 karbon kümeleri arasında bir geçişin olmaması GO'nun elektriği iletmesini engeller, dolayısıyla GO yalıtkan bir malzemedir. İletkenliğin önemli olduğu uygulamalarda bu malzemenin kullanılması ancak iletken olmasıyla mümkündür. İndirgeme işlemine tabi tutulduğunda GO'nun iletken olduğu bilinmektedir. Bu amaçla çeşitli indirgeme yöntemleri kullanılır. GO'nun indirgenmesi sonucu elde edilen yapı indirgenmiş grafen oksit (Reduced Graphene Oxide: rGO) olarak adlandırılmaktadır.

1.1.4. rGO ve özellikleri

GO'nun indirgenmesi sonucu elde edilen yapı rGO olarak adlandırılır. Kimyasal (Chi *et al.* 2014), termal (Gao *et al.* 2012) ve elektrokimyasal (Liu *et al.* 2010) gibi çeşitli indirgeme yöntemleri kullanılarak rGO elde edilir. Gerçekleştirilen çalışmaların hemen hemen hiçbirinde yüzde yüz indirgenme gerçekleşmemektedir.

Literatürde GO'dan rGO elde etmek için uygulanan yöntemlere bazı örnekler aşağıda verilmiştir:

- ✓ GO'nun hidrazin, sodyum bor hidrür, hidrojen iyodür gibi kimyasallarla etkileşmesi sonucu rGO eldesi.
- ✓ GO'nun vitaminler, sakkaritler, hormonlar, mikroorganizmalar, bitki özütleri gibi maddelerle indirgenmesiyle rGO eldesi.
- ✓ Hidrojen plazmasında bozunma ile rGO eldesi.
- ✓ Xenon flaş tüpleri gibi güçlü puls ışıkları altında bozunma ile rGO eldesi.
- ✓ GO'ya solvotermal ve hidrotermal işlem uygulanmasıyla rGO eldesi.
- ✓ GO'nun doğrudan bir fırın içerisinde yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla rGO eldesi.
- ✓ GO'nun elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle rGO eldesi.

- ✓ GO'nun TiO_2 gibi fotokatalistlerin yardımı ile fotokimyasal tepkimelerle indirgenmesiyle rGO eldesi.
- ✓ GO'nun mikrodalga ışını ile indirgenmesiyle rGO eldesi.

GO ve rGO, yüzeyinde bulunan polar gruplar sayesinde, boyar maddeler, çeşitli metal nanopartiküller ve metal oksitler gibi yapılar ile kolayca etkileşebilme özelliği kazanmaktadır. Bu nedenle GO ve rGO kullanılarak kompozit materyallerin hazırlanması, geliştirilmesi ve farklı alanlarda uygulanabilirliği bilimsel çalışmalarda ilgi odağı haline gelmiştir. Özellikle popülerliği her geçen gün artan grafen esaslı kağıtların hazırlama ve uygulamaları üzerine birçok bilim insanı tarafından pek çok araştırma yapılmıştır.

1.1.5. Müstakil GO ve rGO kağıtların hazırlanması ve özellikleri

Çeşitli yöntemler kullanılarak GO veya rGO dispersiyonlarından kağıt-benzeri materyaller elde edilir (Dikin *et al.* 2007). Bu materyallerin GO kağıt ya da rGO kağıt olarak adlandırılması, elde edilen materyalin özelliklerinin bilinen kağıda benzemesiyle ilgilidir. Grafen esaslı kağıtlar, bilinen kağıt gibi kesilebilir, katlanabilir ve şekil verilebilir özelliktedir. Aynı zamanda grafen esaslı kağıtlar, kağıt gibi ince, genelde esnek ve müstakil özellik gösterir. Bilinen kağıttan farklı olarak ise grafen esaslı bu kağıt materyaller elektrokimyasal performans, kimyasal kararlılık ve yüksek mekanik esneklik gibi etkileyici özelliklere sahiptir. Grafen esaslı kağıtlar; dayanıklılık, kararlılık ve esneklik gibi özellikleriyle modüler uygulamalarda ve in-vivo çalışmalarda kullanılabilir. Yakıt hücreleri, Li-iyon pilleri, süperkapasitörler ve elektrokimyasal sensörler gibi birçok alanda kullanım alanı bulan bu materyallerin membran olarak kullanımı ve çalışmaları da mevcuttur.

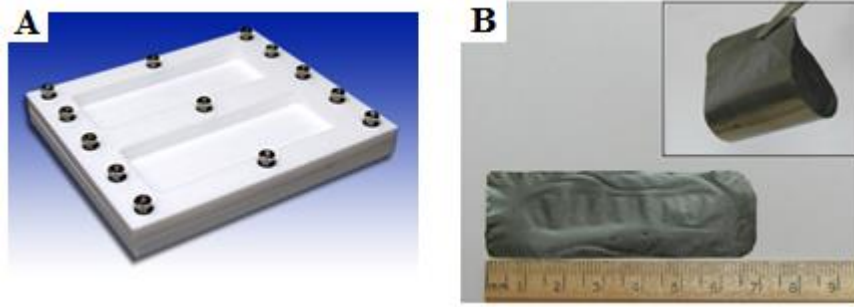
Grafen esaslı kağıtların kalınlıkları, elde edildikleri grafen esaslı dispersiyonun miktarına bağlı olarak değişir. Mikrometre kalınlığındaki GO kağıtlar, 1960'larda grafit oksit membranları, günümüzde ise GO membranları diye de adlandırılır. İki boyutlu grafen iskeletinin yüksek mukavemete sahip olması ve yüklerin dağılmasını sağlayan

tabaka yapısı ile örülü olması sebebiyle, bu materyal olağanüstü sertlik ve mukavemete sahiptir. GO kağıdın başlangıç materyali su içerisinde dağılan GO tanecikleridir. Dolayısıyla GO kağıt da yalıtkandır. Ancak GO kağıdın, mekanik özelliklerini değiştirmeden iletken ya da yarıiletken hale getirmek mümkündür.

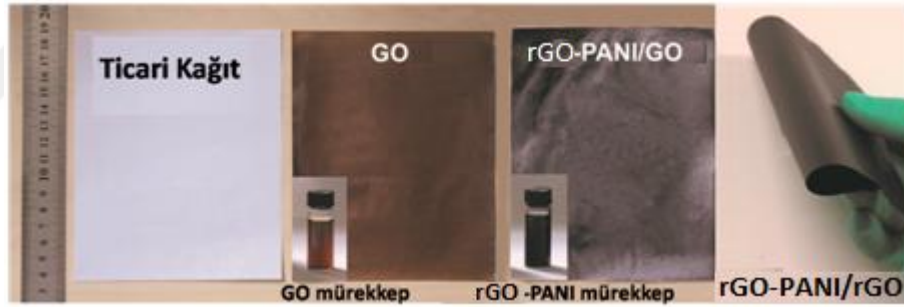
Grafit oksit kağıt ile yapılan ilk çalışmalar 1918 yılında Kohlschütter and P. Haenni tarafından gerçekleştirilmiştir. Grafit oksit membranlar üzerine yapılan çalışmalar ise 1960 yılında Alman bilim adamı Hanns-Peter Boehm tarafından yazılan bir makalede yer almaktadır. Boehm aynı zamanda grafen terimini ilk kullanan bilim insanıdır. “Grafit oksit ve onun membran özellikleri” başlığı altında yayınlanan makalesinde, 0,05 mm kalınlığında kağıt benzeri folyalar sentezlediğini rapor etmiştir. Bu kağıt membranların azot ve oksijen gazlarını geçirmediğini fakat su buharını ve grafit oksit tabakaları arasında bulunan çözücülerini kolaylıkla geçirdiğini belirtmiştir. Bununla beraber düşük mol kütleli maddelerin de membrandan geçmediğini rapor etmiştir. Boehm, suyun GO tabakaları arasındaki yolu delerek grafit oksit yapısının şişmesine yol açtığını belirtmiş ve suyun membrandan geçmesini bu şekilde açıklamıştır. Kuru grafit oksitin tabakalar arası mesafesi 6,35 Å olarak hesaplanmış, fakat su içerisinde bu mesafenin 11,6 Å değerine çıktığı görülmüştür. Boehm yaptığı çalışmada, KCl, HCl, CaCl₂, MgCl₂, BaCl₂ çözeltilerindeki membran potansiyellerini ve osmotik basıncı hesaplamış, böylece grafit oksit membranın katyon değişim membranı olarak kullanılabileceğini belirtmiştir (Boehm *et al.* 1960).

GO ya da rGO kağıt hazırlamak için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar arasında kalıp döküm, yazdırma, baskılama, basınç uygulama ve vakum filtrasyon yöntemleri sayılabilir. Kalıp dökme yönteminde (Şekil 1.8), polietilen tereftalat (PET) gibi maddelerden yapılmış kalıp içerisine GO dispersiyonu dökülür. GO dispersiyonunun içerdiği suyun belli sıcaklıkta buharlaşması sağlanır. Kalıp içerisinde oluşan GO kağıt, kalıptan soyularak elde edilir.

Yazdırma yönteminde (Şekil 1.9), GO dispersiyonu ticari yazıcıların mürekkep olarak kullanılan kısmına yerleştirilir. Kağıt üzerine yazıcı yardımıyla GO dispersiyonu püskürtülür. Daha sonra kağıt üzerinden GO kağıt soyularak elde edilir.



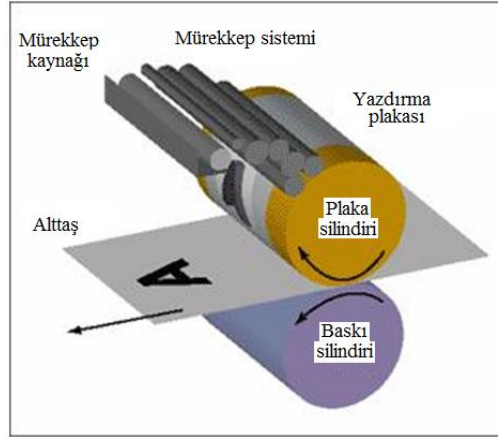
Şekil 1.8. A) Politetrafloroetilenden (PTFE) yapılmış kalıp, B) Kalıp dökme yöntemi ile hazırlanan grafen kağıdın fotoğrafı (Sun *et al* 2015).



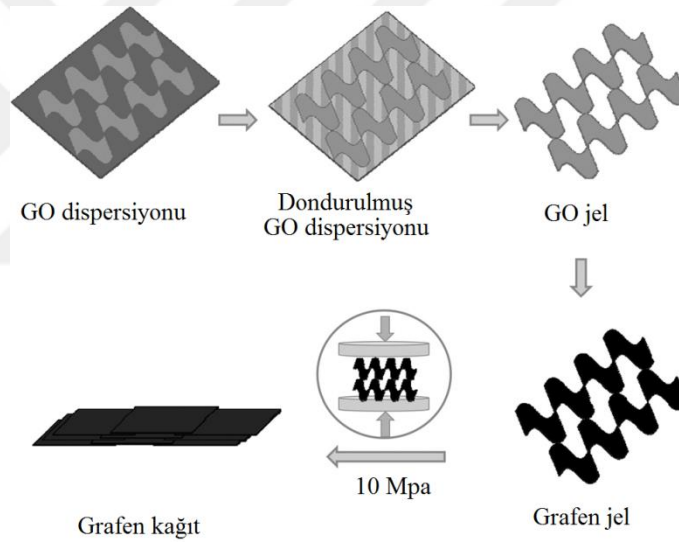
Şekil 1.9. Yazdırma yöntemi ile elde edilen grafen kağıt ve mürekkeplerin fotoğrafı (Chai *et al.* 2014).

Baskılama yönteminde (Şekil 1.10), GO dispersiyonu kağıt üzerine, baskı ve plaka silindir yardımıyla baskılanır. GO kağıt, bu kağıt üzerinden soyularak elde edilir (He *et al.* 2016).

Basınç uygulama yönteminde (Şekil 1.11), GO dispersiyonu dondurulduktan sonra jel haline getirilir. Dondurulmuş GO jel indirgenerek elde edilen rGO jel iki disk arasına yerleştirilerek disklere yüksek basınç uygulanır. Uygulanan basınç sonrasında iki disk arasında grafen kağıt elde edilir.



Şekil 1.10. Baskılama sisteminin temsili gösterimi (He *et al.* 2016).

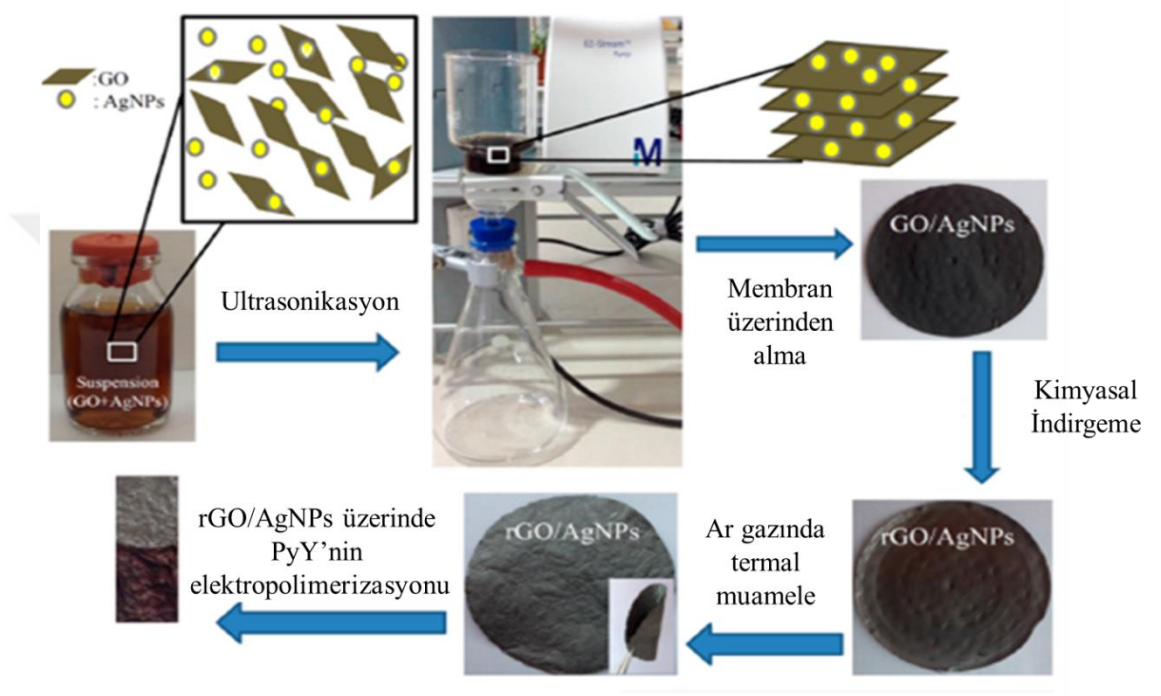


Şekil 1.11. Basınç uygulama yöntemi ile grafen kağıt eldesinin şematik gösterimi (Liu *et al.* 2012).

Vakum filtrasyon yönteminde (Şekil 1.12), vakum filtrasyon düzeneğinin içerisine ticari bir membran yerleştirilir. Bu membran üzerine GO dispersiyonu dökülerek vakum yardımıyla filtrasyon işlemi yapılır. Membran üzerindeki GO kağıt oda sıcaklığında kurutulduktan sonra membran üzerinden soyularak elde edilir.

Kağıt hazırlama yöntemleri incelendiğinde, her bir yöntemin çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahip olduğu görülür. GO ya da rGO kağıt hazırlamada diğer yöntemlere

kıyasla, vakum filtrasyon yöntemi düşük maliyeti ve kolay uygulanabilirliği sayesinde basit ve etkili bir yöntemdir. Vakum basıncı altında bireysel GO tabakalarının; π - π istiflenmesi, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı, iyonik ve elektrostatik çekimi gibi birçok etkileşim ile birbirlerine bağlanması sonucu kağıt oluşumu gerçekleşir.



Şekil 1.12. Vakum filtrasyon yöntemi ile grafen kağıt eldesinin şematik gösterimi (Dağcı *et al.* 2016).

Daha önce de belirtildiği gibi grafen kağıt, önce GO dispersiyonu ile hazırlanıp sonra indirgeme işlemine tabi tutulabileceği gibi, önce GO dispersiyonu hidrazin (N_2H_4), sodyum bor hidrür ($NaBH_4$) gibi kimyasallar ile veya termal olarak indirgenip sonra rGO süspansiyonu ile kağıt hazırlanabilir. GO kağıdın yalıtkan olması birçok uygulama için kullanılabilirliğini kısıtlar. Farklı yöntemler ile GO kağıdın indirgenmesi sonucu oluşan rGO kağıt iletkenlik kazanır.

İşlevsellik, grafen nano tabakaların veya kağıtların birçok uygulamalarında en gerekli basamaktır. Grafen kağıtlara özel işlevsellik kazandırmak için farklı materyallerden faydalanılır. Bu materyaller arasında, polietilenimin (PEI) (Chen *et al.* 2013),

polidialildimetilamonyum klorür (PDDA) (Huang *et al.* 2013), polianilin (PANI) (Yan *et al.* 2010) gibi polimerler, altın nanopartiküller (AuNPs) (Zhong *et al.* 2012), gümüş nanopartiküller (AgNPs) (Zhong *et al.* 2013), platin nanopartiküller (PtNPs) (Xiao *et al.* 2013) gibi nanopartiküller ve kobalt oksit (Co_3O_4) (Wang *et al.* 2013), titanyum dioksit (TiO_2) (Hu *et al.* 2013), demir oksit (Fe_3O_4) (Wang *et al.* 2013) gibi inorganik yapılar sayılabilir. Bu gibi materyaller ile yüksek iletkenlik ve mekanik mukavemet gibi işlevsellik kazanan grafen kağıtlar, sensör ve enerji cihazlarında elektrot olarak kullanılabilir. Bilim insanları, metal nanopartiküller ve polimerler ile işlevselliği artırılan grafen kağıtları, özellikle elektrokimyasal sensör ve yakıt hücreleri gibi elektrokimyasal uygulamalarda umut verici aday olarak görmektedir.

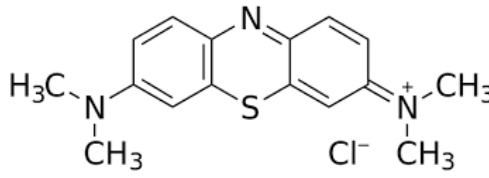
İletkenlik, korozyona karşı direnç, sertlik gibi özellikler, elektrot olarak kullanılan materyallerin en önemli özellikleri arasında sayılabilir. Bununla beraber elektrot olarak kullanılacak materyalin hafif, bükülebilir ve özellikle esnek olması, giyilebilir elektronik cihazlar, esnek görüntüleyiciler ve bükülebilir televizyon ekranları gibi cihazların geliştirilmesinde çok büyük avantaj sağlamaktadır. Grafen kağıtlar, bu gibi elektrokimyasal uygulamalarda kullanılabilecek elektrot materyali olarak karşımıza çıkmaktadır.

Grafen kağıtlar, elektrokimyasal uygulamalarda, enerji yoğunluğu bakımından geleneksel elektrotlar ile karşılaştırıldığında, bir alttaş, iletken bir ajan ya da bir bağlayıcı gerektirmediğinden dolayı daha avantajlı konumdadırlar. Grafen kağıtların diğer bir önemli özelliği ise kendi kendilerine (müstakil), bir desteğe ihtiyaç duymadan sabit durabilen (free-standing) materyaller olmalarıdır. Metal nanopartiküller ve polimerler ile işlevselliği artırılan esnek grafen kağıtlar, mekanik sağlamlık, mükemmel elektriksel iletkenlik ve yapısal kararlılık özellikleriyle, elektrokimyasal çalışmalarda biyosensör çalışmalarında, amperometrik çalışmalarda, transistörlerde ve lityum iyon bataryalar gibi birçok alanda elektrot olarak kullanılabilecek materyaller arasında yerini almıştır (Zhu *et al.* 2013).

Daha önce de belirtildiği gibi, polimerik maddeler ve nanopartiküller ile grafen kağıtlara özel işlevsellik kazandırmak mümkündür. Grafen kağıtlara eklenen polimerik maddelerin bu kağıtların elektrokatalitik etkinliğini, nanopartiküllerin katkılanmasının ise iletkenliğini artırdığı bilinmektedir (Zhang *et al.* 2016).

1.2. Metilen Mavisi

Kimyasal yapısı Şekil 1.13’de gösterilen MB, fenotiyazin boyar madde ailesine ait heterosiklik aromatik bir bileşiktir. Oda sıcaklığında kokusuz, koyu yeşil renkte katı halde bulunan MB, su içerisinde çözündüğünde mavi bir çözelti oluşturur.



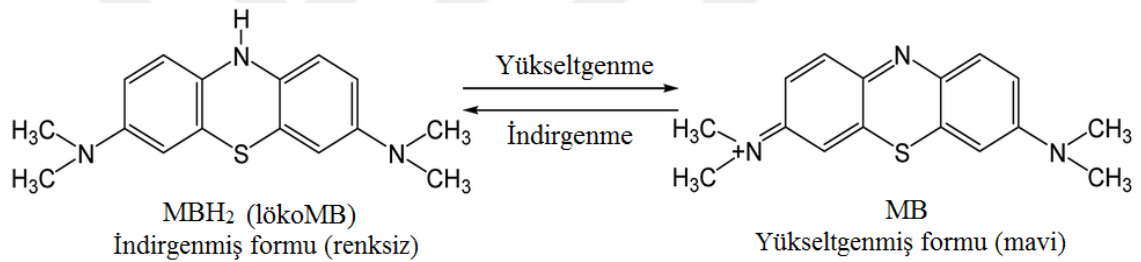
Şekil 1.13. MB boyar maddesinin kimyasal yapısı

MB, yaklaşık 670 nm dalga boyunda maksimum absorbans gösteren bir katyonik boyar maddedir. MB’nin redüksiyon potansiyeli O₂’e benzediği ve elektron taşıma zincirinin komponentleri tarafından indirgenebildiği için siyanür zehirlenmesinde ilaç olarak kullanılabilir. Ayrıca indirgeyici özelliğinden dolayı hemoglobinin yapısında bulunan demirin oksidasyonu ile oluşan methemoglobinin (her sağlıklı insanın vücudundaki hemoglobin miktarının yüzde birini oluşturan molekülün çeşitli sebeplerle artması sonucu oluşan bir hastalık) tedavisinde hem gruplarının indirgeyicisi olarak da kullanılmaktadır. MB aynı zamanda suların işlenmesinde ve temizlenmesinde de kullanılan bir bileşiktir. Çoğunlukla akvaryum balıklarında görülen mantar hastalığının tedavisinde kullanılır.

MB, yüzey aktif maddeler ve miseller ile etkileşimi sonucunda renginde değişim meydana geldiği için yüzey aktif madde tayininde kullanılır. Bununla beraber MB’nin

floresans özellik gösterdiği bilinmektedir ve çeşitli bileşiklerle etkileşimi esas alınarak bu bileşiklerin tayini amacıyla da MB'den faydalanılır.

MB molekülü kimyada redoks indikatörü olarak kullanılabilir. Oksitli ortamlarda olduğu zaman çözelti mavi renklidir. Eğer indirgeyici ajanlara maruz bırakılırsa MB indirgenerek lökoMB oluşur ve çözelti renksizleşir (Şekil 1.14). Biyolojide renklendirici materyal olarak MB, jel içinde ya da mikroskop altında DNA ya da RNA'yı incelemek için kullanılabilir. Tıpta sıtma, sedef, hepatit B, hepatit C gibi hastalıkların tedavisinde ve karbon monoksit zehirlenmesinde ilaç olarak kullanılabilir.



Şekil 1.14. MB'nin indirgenmesi sonucu lökoMB'nin oluşması

Ayrıca MB, elektrokimyasal aktif bir bileşik olduğu için elektrokimyasal prob ve elektrokimyasal katalizör olarak da kullanılabilir. MB'nin elektrokimyasal davranışı civa, platin, altın, gümüş gibi farklı elektrotlarda çalışılmıştır. MB, çeşitli elektrot yüzeylerinde adsorpsiyon özelliği gösterdiği için elektrotları modifiye etmek için de kullanılır. Elektron transfer hızı genel olarak hızlıdır ve voltametrik incelenmesinde bir çift dönüşümlü pik gözlenir (Zeng *et al.* 2005).

MB, uygun koşullar altında polimerleşir ve iletken bir film oluşturur. Bu polimerik yapı ile farklı yüzeylerin modifiye edilmesi (Schlereth *et al.* 1995), grafen gibi nano yapıların MB ile etkileşimi (Liu *et al.* 2012), MB ile grafenin oluşturduğu nano kompozitler (Erçarıkçı *et al.* 2014) ve MB ile metal nano partiküllerin etkileşimi (Yang *et al.* 2014) üzerine yapılan birçok çalışma mevcuttur.

1.3. Elektropolimerizasyon

Elektropolimerizasyon, bir elektrot yüzeyinde yürüyen reaksiyonlarda oluşan ürünlerin başlattığı polimerleşmedir. Bu teknik, iletken polimerin oluşturulduğu filmin kalınlığı, morfolojisi, iletkenliği ve birleşmenin daha kontrollü yapılabilmesi gibi avantajlarından dolayı, günümüzde iletken polimer eldesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Elektropolimerizasyon dönüşümlü voltametri, lineer taramalı voltametri ve sabit potansiyel elektrolizi teknikleri vasıtasıyla uygulanabilmektedir.

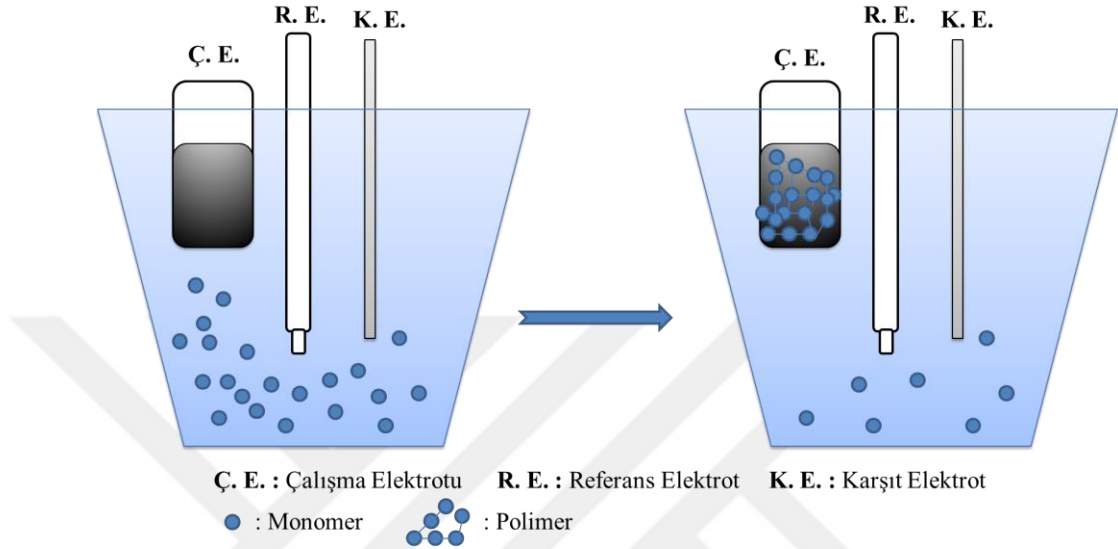
Elektropolimerizasyon tekniğinin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Çevre dostu bir teknik olması.
- Ekonomik ve uygulamasının kolay olması.
- Tepkimenin atmosfer şartlarında gerçekleştirilebilmesi.
- Potansiyel ve akımın değiştirilerek film kalınlığının değiştirilebilmesi.
- Homojen film elde edilebilmesi.
- Polimer katkılanmasının film oluşumu ile aynı zamanda gerçekleştirilebilmesi.
- Kopolimerlerin elde edilebilmesi.

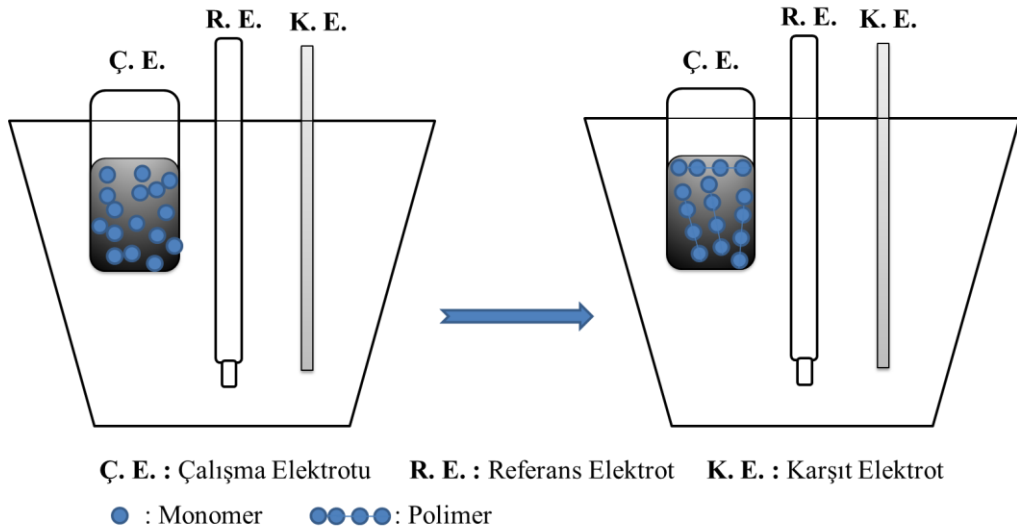
Elektropolimerizasyonda, monomerin yükseltgenme veya indirgenme gerilim değerinde, çözücü-destek elektrolit tepkimeye katılmamalıdır. Elektrolit seçilirken yükseltgenme potansiyeli dikkate alınmalıdır ve anyonların yükseltgenme potansiyeli kullanılan monomerlerin yükseltgenme potansiyelinden büyük olmalıdır. Eşit ya da düşük olursa elektrolit anyonları reaksiyona girer ve mekanizma dolayısıyla ürün değişir. Asetonitril ve propilenkarbonat, susuz ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal işlemlerde en çok tercih edilen çözücülerdir. Bunun sebebi, yükseltgenme ve indirgenme olaylarına gösterdikleri direnç ile dielektrik sabitlerinin yüksek olmasıdır.

Elektropolimerizasyon işleminde, çözeltide bulunan monomerin oksidasyonu sonucu radikalik katyon oluşur ve oluşan radikallerin birleşmesi sonucu hidro-dimer dikatyon formu meydana gelir. Daha sonra proton kaybı ve tekrar yapının aromatize olması ile

dimerleşme oluşur. Elektrot üzerinde oksidasyon reaksiyonunun devamı ile oligomer veya polimer film oluşumu meydana gelir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Elektropolimerizasyon işleminin şematik gösterimi



Şekil 1.16. Yüzey sınırlı elektropolimerizasyon işleminin şematik gösterimi

Yüzey sınırlı elektropolimerizasyon, elektrot yüzeyine adsorbe olmuş monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleşmesidir (Şekil 1.16). Elektropolimerizasyon işleminde, çözeltide bulunan monomerin oksidasyonu sonucu radikalik katyon

oluşurken, yüzey sınırlı elektropolimerizasyonda elektrot yüzeyinde bulunan monomerlerin radikalik katyon oluşturmaları söz konusudur. Radikalik katyonların dimerleşmesi ve oligomer oluşumu elektrot yüzeyinde gerçekleşir. Sonuçta elektrot yüzeyinde bulunan monomerlerin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu ile elektrot yüzeyinde polimerik film oluşur (Şekil 1.16).

Yüzey sınırlı elektropolimerizasyonun klasik elektropolimerizasyondan farklı bir farkı ise polimerleşme sürecidir. Klasik elektropolimerizasyonda polimerleşme monomer çözeltisindeki monomer ile sürekli beslenirken, yüzey sınırlı elektropolimerizasyonda oluşan polimerleşme elektrot yüzeyine adsorbe olmuş monomer ile sınırlıdır. Dolayısıyla elektrot yüzeyinde bulunan tüm monomerler yüzey sınırlı elektropolimerizasyon ile polimerleştiğinde, elektropolimerizasyon süreci sona erer.

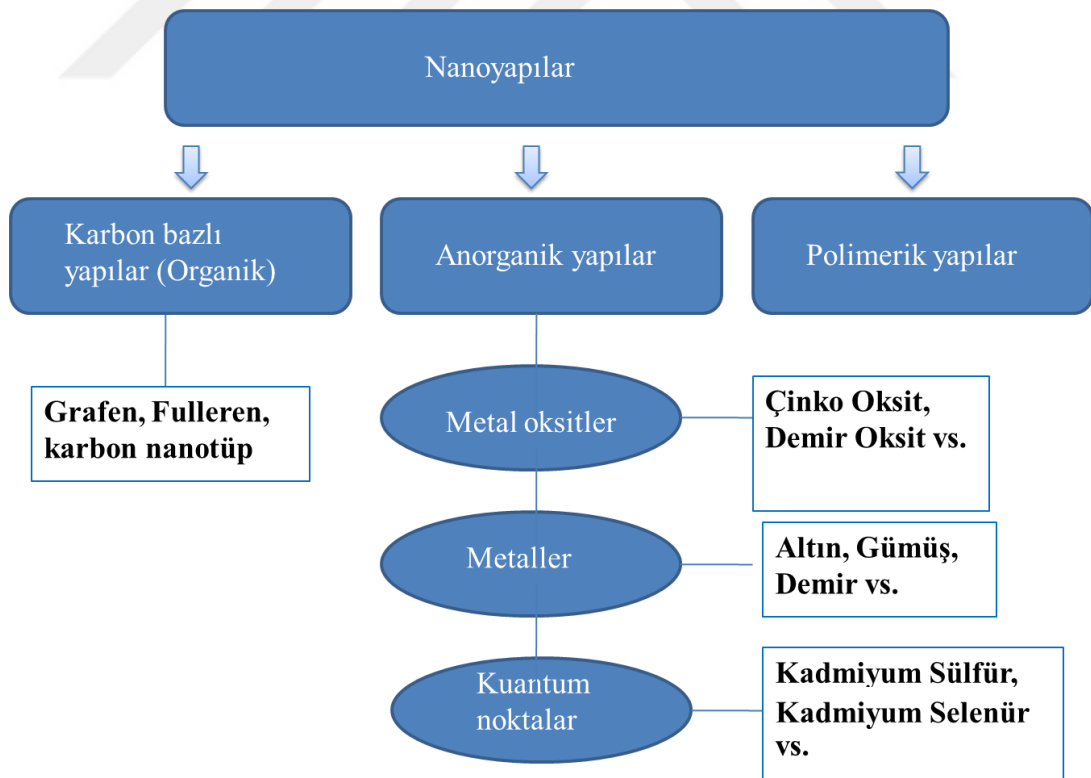
MB, metilen yeşili, nötral kırmızı, pyronin B ve tiyonin gibi bazı organik boyar maddeler, konjügasyonu yüksek halkalı yapılara ve kendine özgü mükemmel elektroaktiviteye sahiptir. Bu gibi boyar maddeler elektrokimyasal işlemlerde elektron arabulucu (mediator) olarak davranırlar. Boyar maddelerin polimerleşmesi sonucu oluşan polimerik yapılar ile modifiye edilen elektrotlar, yüksek kararlılık ve yüksek iletkenlik özelliklerine sahiptir. Bununla beraber polimer ile üç boyutlu kaplanan elektrotun hacim etkisi, daha geniş katalitik cevap sunmasını sağlar (Xiao *et al.* 2011). Bu nedenle biyosensör ve biyokataliz gibi alanlarda, birçok bilim adamı boyar madde polimerleri ile modifiye edilen elektrotları tercih etmektedir.

MB boyar maddesinin grafen yüzeyinde güçlü bir şekilde adsorbe olduğu bilinmektedir (Liu *et al.* 2012). Grafen yüzeyine adsorbe olan MB, grafen ile bir kompozit oluşturur ve böylece grafen ve MB'nin sinerjik etkisini sergileyen bir yapı elde edilir (Erçarıkçı *et al.* 2014). Grafen-MB kompozit yapısındaki MB'nin yüzey sınırlı elektropolimerizasyon ile polimerleşmesi sonucu oluşan grafen-poli(MB) yapısı, polimerik maddenin de üstün özelliklerini gösterir. Bu gibi yapılar, biyosensör ve biyokataliz alanlarında, fotogalvanik hücrelerin değişik türlerinde, fotoelektrokimyasal cihazlarda, elektrokromik devrelerde, optoelektronik cihazlarda, foto-elektroaktif yüzeylerde kullanılmaktadır.

Poli(MB) gibi polimerik maddelerin yanısıra nanoyapıların da elektrot malzemesi olarak kullanılması, hazırlanan elektrotlara özel işlevsellik kazandırmaktadır. Metal nanopartikülleri gibi nanoyapıların, yüksek iletkenliğe ve mekanik dayanıklılığa sahip olması, bu materyallerin kompozit bileşeni olarak tercih edilmesini sağlamaktadır. Özellikle polimerler ve metal nanopartiküller ile işlevselleştirilen grafen esaslı elektrotlar, elektrokimyasal sensörler ve yakıt hücrelerinde umut vadeden aday olarak düşünülmektedir (Zhang *et al.* 2016).

1.4. Nanoyapılar

Nanobilim terimi boyutları en fazla 100 nm'ye kadar olan nanoyapılar üzerine yapılan çalışmaları kapsar. Nanoyapılar, organik ve inorganik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılabilir (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Nanoyapıların sınıflandırılması

Organik nanoyapılar, grafen, fulleren, karbon nanotüp gibi karbon esaslı yapılardır. Karbon içermeyen inorganik grubu, metaller, metal oksitler ve kuantum noktaları oluşturur. Kuantum noktalar, birkaç nm boyutundaki yarıiletkenlerdir. Nanoyapıların üçüncü yeni sınıfı nanopolimerik yapılardır.

Nanoyapıların, fiziksel ve kimyasal özellikleri yığın (büyük boyutlu) halindeki özelliklerinden daha farklı ve daha üstündür. Bu durum nanoboyuttaki materyallerin, makro boyuttaki materyaller ile aynı atomlardan oluşmalarına rağmen farklı oluşum geometrisine sahip olmalarından ileri gelmektedir (Erkoç 2011). Boyutun küçülmesi ile özelliklerinde meydana gelen ilgi çekici değişiklikler sebebiyle nanoyapılar bilimsel araştırmalarda ve endüstri alanında geniş yer sahibi olmuştur.

Yığın halinden nano boyuta geçerek farklılık gösteren bu maddelerin;

- Işık ile etkileşimindeki (rengi vb.) değişiklik sonucu optik özelliği,
- Kimyasal reaksiyon verme özelliğindeki artış ile katalitik özelliği,
- Elektron transfer etme özelliğindeki değişim ile elektrokimyasal özelliği,
- Elektronların manyetik kutuplar yaratmak amacıyla etkileşime girmesi sonucu manyetik özelliği,
- Katıdan sıvıya geçiş özelliği farklılaşmasıyla da erime özelliği değişiklik göstermektedir.

Nanopartiküller (NPs) boyutları 100 nm'nin altında olan kolloidal yapılardır. NPs'nin özelliklerinin değişmeye başladığı ölçekler her bir NPs türü için farklılık göstermektedir. NPs'nin rengi; NPs boyutuna, şekline ve yüzey yüküne bağlıdır.

NPs'nin oldukça değişken elektriksel, manyetik ve optik özellikleri bulunmaktadır. Yüzey alanı/hacim oranının mikropartiküllere göre çok yüksek olması hem in vitro (laboratuvar ortamında) hem de in vivo (canlı ortamda) çalışmalarda daha çok tercih edilmesini sağlamıştır. NPs'nin bu özelliklerinden faydalanılarak çeşitli yeni

malzemeler üretmek, biosensör, fotoelektronik cihazlar, antimikrobiyal uygulamalar gibi birbirinden çok farklı alanlarda bu partiküllerden faydalanmak mümkündür.

1.4.1. Gümüş nanopartiküller ve özellikleri

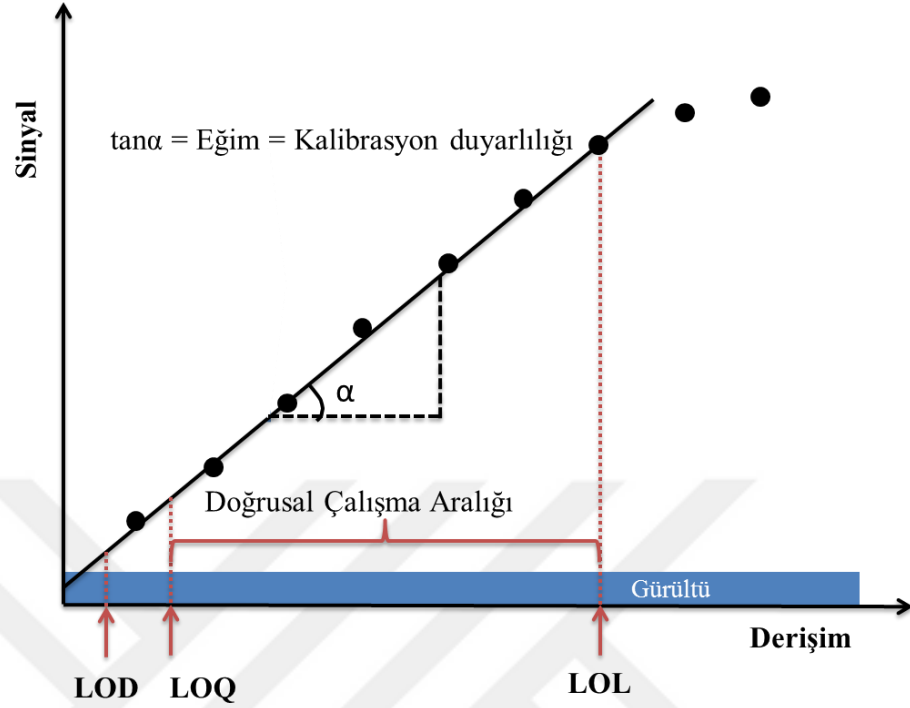
AgNPs, gümüş atomlarından oluşmuş, 1-100 nm arasında boyuta sahip ve en az bir boyutlu kümelerdir. AgNPs, eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı katlanarak artan üretim ile farklı birçok alanda geniş kullanım alanı bulmaktadır. Kataliz, optiksel cihazlar, yüzey plazma rezonansı (Surface Plasmon Resonance:SPR), yüzey güçlendirilmiş Raman spektroskopisi (Surface Enhanced Raman Spectroscopy:SERS) gibi mühendislik endüstrisindeki kullanımının yanında, mükemmel antibakteriyal aktivite özelliği ile kumaş, dezenfektan, medikal cihazlar gibi uygulamalarda AgNPs'in popülarlığı artmıştır (Liu *et al.* 2012). Bununla beraber yüksek elektrik iletkenliğine sahip AgNPs, kompozit materyallerin hazırlanmasında da tercih edilmektedir (Patole *et al.* 2014). AgNPs'in kullanıldığı kompozit materyaller, geniş yüzey alanı ve yüksek elektriksel iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı ilgi odağı olmakta ve özellikle sensör uygulamalarında kullanımları giderek önemli hale gelmektedir.

1.5. Sensörler

Sensörler hakkında literatürde farklı birçok tanımlama verilmesine karşın, IUPAC (International union of pure and applied chemistry) adlandırma sisteminde yapılan genel tanımlamaya göre maddelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinden yararlanılarak numunedeki bileşenlerin konsantrasyonunu kimyasal veriye dönüştürebilen ve tekrar tekrar kullanılabilen cihazlar olarak ifade edilir. Kimya, biyoloji, mühendislik gibi pek çok bilim alanının bilgi birikiminden yararlanılarak, kimyasal ve biyolojik moleküllerin karakteristik özellikleri ile modern elektronik tekniklerin birleştirilmesi sonucunda geliştirilen analitik cihazlar olan sensörlerden genellikle hassas analizlerde, güvenlik, endüstriyel hijyen, kalite kontrol, emisyon kontrolü, otomotiv, klinik tanı alanlarında yararlanılmaktadır.

Sensörlerin performansı seçicilik, doğruluk, tekrarlanabilirlik, sağlamlık, kararlılık, duyarlılık, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, çalışma aralığı, cevap süresi, ucuzluk gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Bu parametreleri kısaca açıklamak gerekirse;

- ✓ Seçicilik, numunede bulunan matriks ortamında analitin miktarının tam ve doğru olarak tayin edilebilmesidir. Numune matriksinde bulunan kimyasal bileşenlerin hiçbirinden etkilenmeyip yalnızca analite duyarlı olma özelliği olan seçicilik, ideal sensörler için aranan en önemli özelliklerdendir. Genellikle bir sensörün seçiciliği analit ile girişim yapan maddenin aynı sinyali verdiği konsantrasyonlarının karşılaştırılması sonucu elde edilir.
- ✓ Doğruluk, tamamen aynı yolla elde edilen deneysel sonuçların gerçek değere veya gerçek olarak kabul edilen değere yakınlığını ifade eder. Doğruluğun ölçüsü, hatanın bir büyüklüğüdür. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, tanık tayin yapılarak belirlenebilir. Tanık tayin yapılırken, analit içermeyen matriks kullanılır ve bütün analiz basamakları aynen uygulanır.
- ✓ Kesinlik, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine yakınlığını gösterir. Kesinlik, ölçmeleri tekrarlayarak kolayca tayin edilebilir. Tasarlanan sensör ile yapılan ölçümlerin tekrarlanabilir olması önemlidir.
- ✓ Sağlamlık, kararlılık; yöntemin bazı parametrelerdeki ufak değişimlerden etkilenmeden kalabilme kapasitesidir. Bu parametreler, kullanılan materyalin fiziksel dayanıklılığı, pH, sıcaklık, nem gibi faktörlerdir. Bu gibi faktörlere karşı kararlılık gösteren sensör, fiziksel ve mekanik açıdan da genel anlamda sağlamdır.
- ✓ Duyarlılık (hassasiyet), analit derişimindeki küçük değişimleri kaydetme kapasitesidir. Kalibrasyon grafiğinin (Şekil 1.18) eğimi olarak da tanımlanan kalibrasyon duyarlılığı, analit konsantrasyonundaki birim değişime karşılık gelen sinyal şiddeti değişimidir. Duyarlılığın yüksek olması, kalibrasyon eğrisinin dik olması (dolayısıyla eğimin yüksek olması) ile ilgilidir. Analit derişiminin belirlenmesinde sensörlerin yüksek bir duyarlılığa sahip olması istenir.

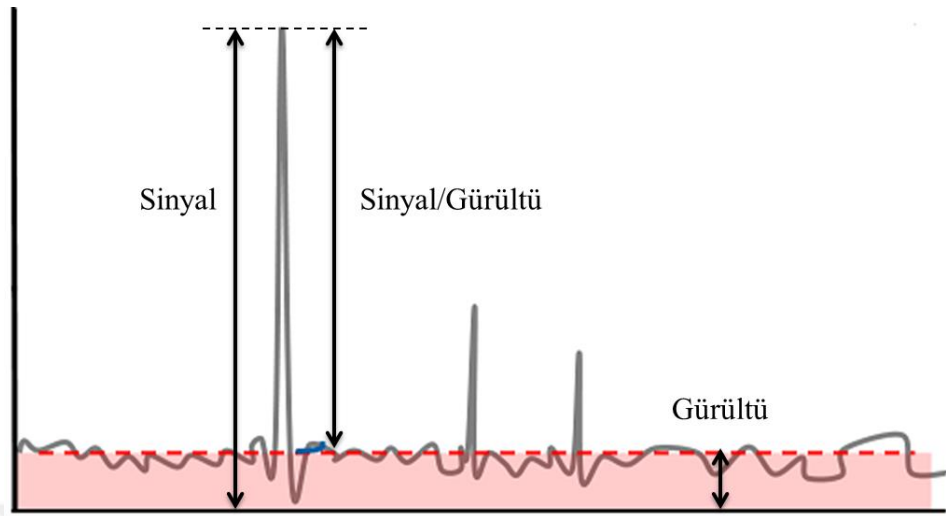


Şekil 1.18. LOD, LOQ, LOL ve doğrusal çalışma aralığını gösteren kalibrasyon grafiği

✓ Gözlenebilme (teşhis) sınırı (Detection of Limit: LOD), analit sinyalinin gözlenebildiği fakat kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikte analit tayin sınırları içerisine girmeyen en düşük derişimdir. Aletli analiz işlemlerinde bilinen en düşük konsantrasyonda analit içeren numune sonuçlarının tanık sonuçlarıyla karşılaştırılmasıyla yani sinyal/gürültü (Signal/Noise: S/N) oranı (Şekil 1.19) ile belirlenir. Tipik olarak S/N oranının 3 katıdır; gürültünün standart sapmasına dayanır. Gözlenebilme sınırı aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunur.

$$LOD = \frac{3 \cdot SS}{m} \quad (1.1)$$

Burada: SS, tanık çözeltinin kalibrasyon grafiğindeki standart sapması; m, kullanılan kalibrasyon grafiğinin eğim değeridir. 3 katsayısı ise S/N oranını ifade etmektedir.



Şekil 1.19. Sinyal/Gürültü, sinyal ve gürültünün bir spektrum üzerinde gösterilmesi

✓ Tayin sınırı (Limit of Quantification: LOQ), kabul edilebilir düzeyde kesinlik ve doğrulukla analitin tayin edilebilen en düşük derişimidir. Deneysel yolla S/N oranının 10 olduğu analit derişimi tayin sınırı olarak kabul edilir. Tayin sınırı aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunur.

$$LOQ = \frac{10.SS}{m} \quad (1.2)$$

SS ve m değerleri gözlenebilme sınırında kullanılan değerlerle aynıdır.

✓ Doğrusallık, analitin artan derişimine karşı aletin cevabı (sinyal) grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrudaki (kalibrasyon eğrisi), noktaların mümkün olduğunca doğru üzerinde olmasıdır. Doğrunun eğimi (m) ve korelasyon katsayısı (R) doğrusallığı veren parametrelerdir. R^2 değerinin 1'e yakın olması gerekir.

✓ Doğrusal çalışma aralığı (Linear range), kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu alt ve üst derişimlerini içeren derişim aralığıdır. Doğrusal çalışma aralığının alt sınırı, genelde tayin sınırı olarak kabul edilir. Aralığın üst sınırı ise, analitik sinyalin veya

kalibrasyon grafiği eğiminin, doğrusal ilişkiden belli bir miktar sapmaya başladığı derişimdir.

Tasarlanan sensörün, analit derişimine göre düşük gözlenebilme ve tayin sınırı, geniş bir çalışma aralığı ve yüksek duyarlılık gibi özelliklere sahip olması bu sensörün yüksek bir performansa sahip olduğunu gösterir. Tüm bu özelliklerin yanında ideal bir sensörün, içediğı materyal ile analite kısa sürede cevap oluşturması ve tekrar tekrar kullanılıp hem zamandan hem de maliyetten tasarruf edilebilmesi gerekir (Skoog 1981).

Sensörler çalışma prensiplerine ve dönüştürücü yapılarına göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki gruba ayrılır. Her türlü fiziksel (basınç, sıcaklık, manyetik özellik vb.) değışimi algılayan ve bu değışimi elektriksel sinyale çeviren sensörler fiziksel sensörlerdir. Kimyasal sensörler ise kimyasal bir reaksiyon sonucunda seçimli ve sürekli olarak analite cevap veren ve analitin kalitatif veya kantitatif analizinde kullanılan sensörlerdir. Kimyasal sensörlere örnek olarak biyolojik sensörler, optik sensörler, gaz sensörler ve elektrokimyasal sensörler verilebilir. Bunlar arasında elektrokimyasal sensörler, seçicilik, duyarlılık, tekrarlanabilirlik ve kararlılık özellikleriyle beraber küçültülebilir özellikte olmaları, geniş ölçüm aralıkları, kullanım ömürlerinin uzun olması, hızlı cevap verme gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı daha sık tercih edilen sensörlerdir.

1.5.1. Elektrokimyasal sensörler

İlk olarak 1950’li yıllarda bulunan elektrokimyasal sensörler, ilk yıllarda kapalı ortamlarda zehirli ve yanıcı gazların tespiti için kullanılırken, 1980’li yılların ortalarında daha minimize edilmiş yüksek duyarlılık ve seçiciliğinin yanında birçok farklı zehirli gaz için uygulama alanı oluşturmuştur.

Elektrokimyasal sensörlerin bileşenlerinin yapısı, fiziksel boyutları ve şekilleri sebebiyle farklı kullanım alanlarının yanı sıra duyarlılık, seçicilik, cevap süresi ve çalışma ömürleri de birbirlerine göre farklılık göstermektedir.

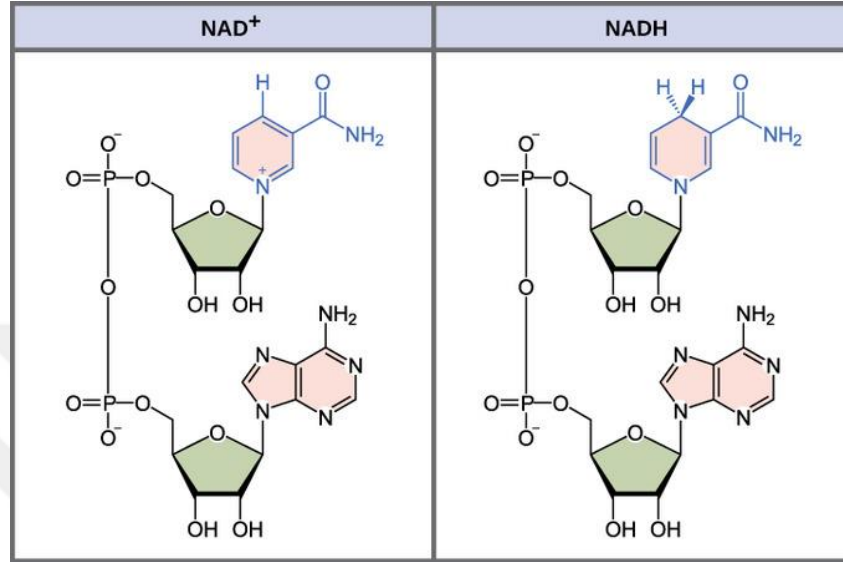
Elektrokimyasal sensörler amperometrik, potansiyometrik, kondüktometrik, voltametrik olarak sınıflandırılır. Kandaki oksijenin ölçümü amacıyla kullanılan Clark oksijen sensörü en eski amperometrik sensör olup çalışma elektrotunda yükseltgenen veya indirgenen elektroaktif türlerden kaynaklanan akımın ölçülmesiyle analitin konsantrasyonunun belirlenmesi esasına dayanır (Stetter *et al.* 2003). Potansiyometrik sensörler, çalışma elektrotuyla referans elektrotu arasında akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, konsantrasyon farklılıklarına bağlı olarak değişen gerilimin ölçümü esasına dayanır. pH ve tek değerlikli iyonlara duyarlı cam elektrotlar, anyon veya katyonlara duyarlı iyon seçici elektrotlar ve CO₂ ya da NH₃'e yönelik gaz duyarlı elektrotlar kullanılan temel sensörlerdendir (Cattrall 1997). Elektrolit çözeltilerin elektrik akımını iletmeleri özelliğinden faydalanarak oluşturulmuş, iki elektrot arasındaki çözeltinin yük taşıma kapasitesine bağlı olarak geliştirilmiş sensörler de kondüktometrik sensörlerdir. Voltametrik sensörler ise sanayi ve araştırma açısından önemli türleri tayin etmek için indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, akımın ölçülmesiyle analit konsantrasyonunu tayin etmede kullanılırlar.

Biyolojik önemi olan pek çok bileşik elektrokimyasal olarak tayin edilebilmektedir. Bu tayinlerde pek çok elektrot kullanılmaktadır ve çoğu durumda yüksek gerilimlerin uygulanması gerekmektedir. Bazı durumlarda ise akım değerleri istenilen düzeylerde oluşmamaktadır. Bu tür problemlerin aşılmasında kompozit elektrotların kullanımı büyük önem arz etmektedir. Özellikle katalitik etki gösteren maddelerin kompozit yapılarda bileşen olarak kullanılması sayesinde hem daha düşük gerilim değerleri hem de çok daha yüksek akım değerleri ile önemli biyolojik bileşiklerin tayini gerçekleştirilmektedir.

1.5.2. NADH (nikotinamid adenin dinükleotitin indirgenmiş formu)

Nikotinamid adenin dinükleotid (NAD⁺'nin yükseltgenmiş halidir), hücrelerde bulunan ve iki nükleotidin fosfat gruplarının bir fosfoanhidrid bağıyla birleşmesi sonucu oluşan önemli bir koenzimdir. Koenzim molekülünün bir ucunda adenin buna bağlı bir riboz,

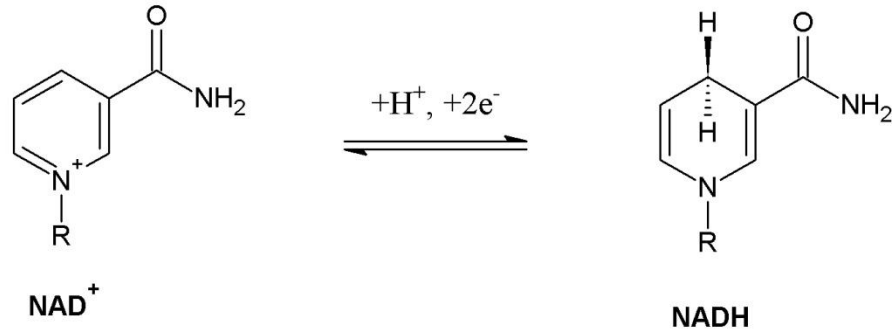
riboz şekerine bağlı iki fosfat grubu, bunlara bağlı bir riboz şekeri daha ve riboz şekerine bağlı bir nikotinamid halkası bulunmaktadır (Şekil 1.20) (Gözükara 2001)



Şekil 1.20. NAD⁺ ve NADH'in kimyasal yapısı

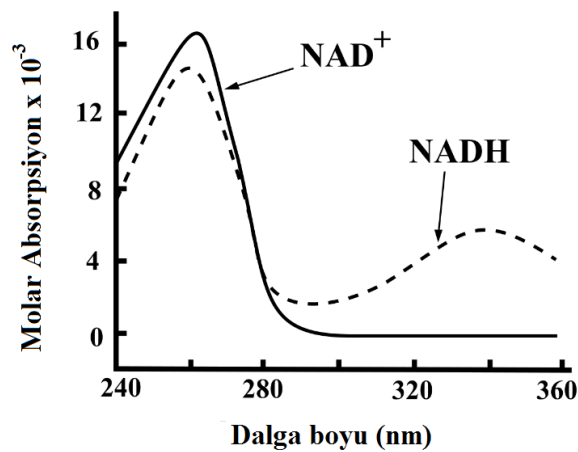
NAD⁺, besin moleküllerinin oksidasyonunda en başta gelen elektron alıcısıdır. NAD⁺'nin reaktif kısmı onun nikotinamid halkasıdır. NAD⁺'nin elektrokimyasal özelliği incelendiğinde, koenzim nikotinamid halkasının tersinir indirgenmeye uğradığı görülmektedir. Yani NAD⁺, 2 elektron ve 1 H⁺ alarak indirgenerek NADH'yi oluşturur (Şekil 1.21). Bu redoks tepkimesinde bir elektron NAD⁺'nin nikotinamid halkasının pozitif yüklü azotuna transfer olurken, bir elektron ve hidrojen atomu bu azotun karşısındaki karbon atomuna transfer olmaktadır.

NAD⁺/NADH redoks çiftinin standart indirgenme potansiyeli -0,32 V'tur (vs. SHE). Görünüş olarak bu koenzimlerin tüm formları beyaz amorf toz halinde olup, higroskopik (nem çekici) özelliğe ve suda yüksek çözünürlüğe sahiptir. Katı olarak kuru ve karanlıkta saklandığı sürece kararlıdır. NAD⁺ çözeltileri renksizdir ve 4°C'de, nötral pH'da yaklaşık bir hafta boyunca kararlıdır ancak asitlerde ve alkalilerde hızlıca bozunurlar. Bozunma sonucu bu enzimin inhibitörleri olan ürünler oluşmaktadır.



Şekil 1.21. NAD^+ 'nın NADH 'a indirgenme reaksiyonu

Hem NAD^+ hem de NADH yapısındaki adenin bazından dolayı mor ötesi bölgedeki ışınları kuvvetli bir şekilde absorplar. NAD^+ ve NADH türleri 259 nm'de molar soğurma katsayısı 16900 L/mol.cm olan maksimum absorpsiyon yaparken, NADH ayrıca 339 nm'de molar soğurma katsayısı 6222 L/mol.cm olan ikinci bir absorpsiyon daha oluşturmaktadır (Şekil 1.22) (Tüzün 2005). Yüksek dalga boyundaki koenzimin indirgenmiş ve yükseltgenmiş formlarının UV absorpsiyon spektrumları arasındaki fark, enzim analizlerinin kolay ve basit bir şekilde gerçekleştirilmesine olanak sağlar. Bu tür analizler, bir spektrofotometre yardımıyla 340 nm'de birinin diğerine dönüşümü ölçülerek gerçekleştirilir.



Şekil 1.22. NAD^+ ve NADH 'ın UV absorpsiyon spektrumu

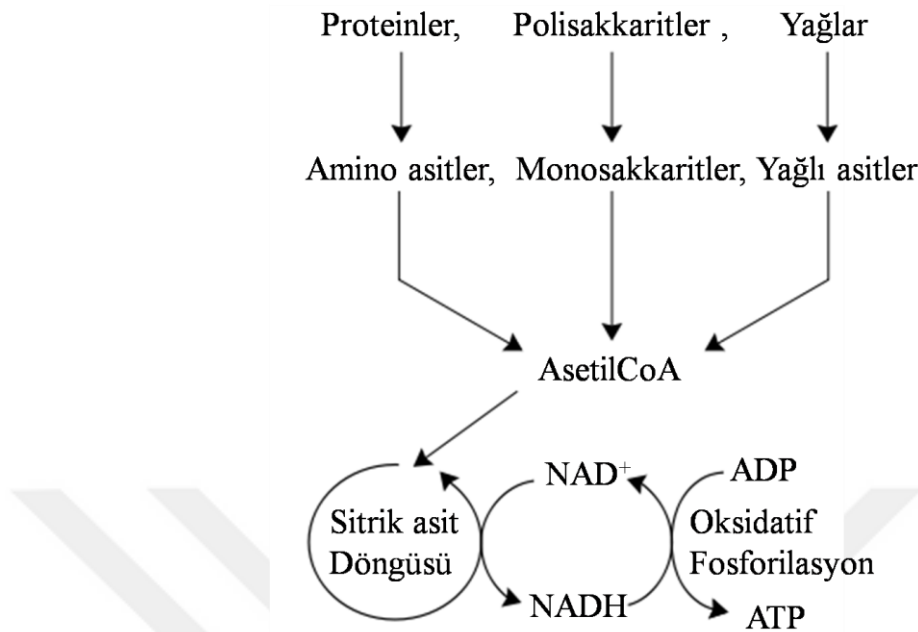
Ayrıca NAD^+ ve NADH floresans özelliklerinde de farklılık gösterirler. NADH çözeltileri 460 nm dalga boyunda bir emisyon pikine sahip olup floresans ömrü 0,4 ns iken, NAD^+ floresans özellik göstermemektedir. NADH proteinlere bağlandığında floresans sinyalinde değişme gözlenir, bu özellik enzim kinetiği çalışmalarında oldukça yararlı olan ayrışma sabitlerinin ölçülmesinde kullanılabilir. Ayrıca floresanstaki bu değişimler floresans mikroskobu ile ölçülerek, canlı hücrelerindeki redoks basamağının belirlenmesinde de kullanılabilir.

1.5.3. NADH 'ın canlı sistemlerindeki rolü

Enzimler çok güçlü katalizörler olup, bunların çoğu canlı hücrede her iki saniyede bir 10.000 den fazla tepkimenin gerçekleşmesinde kullanılmaktadır. Bazı redoks enzimleri aktivite gösterebilmek için koenzim olarak adlandırılan küçük bir moleküle ihtiyaç duyar. Koenzimler küçük gruplar, atomlar veya elektronlara karşı bir alıcı veya verici olarak görev yapar ve substratın yükseltgenmesi veya indirgenmesinde yürütücü bir güç sağlar (Simon and Bartlett 2003).

Metabolizmada NAD^+ , redoks tepkimelerine katılarak elektronları bir tepkimeden diğerine taşımakta görev alır ve yakıt moleküllerinin yükseltgenmesinde en büyük elektron taşıyıcısıdır. Bu yüzden bu koenzim hücrede iki formda bulunur ki; birincisi yükseltgenme reaktifi NAD^+ olup diğer moleküllerden elektron alır ve indirgenmiş formuna dönüşür. İkincisi ise bu tepkime sonucu oluşan NADH , indirgenme reaktifi olup elektron vericisi olarak kullanılır. Bu elektron transfer tepkimeleri NAD^+/NADH 'nin ana özelliklerindendir.

Oksidoreduktaz tarafından katalizlenen redoks tepkimeleri metabolizmanın tüm bölümlerinde hayati önem taşır. Bu reaksiyonlar besinlerden enerji üretildiği bir alanda gerçekleşir. Burada glikoz ve yağ asitleri gibi indirgenmiş bileşikler yükseltgenir ve böylece enerji üretilir. Bu enerji NADH 'ın indirgenmesiyle NADH^+ 'ya aktarılır ve bu aktarım beta oksidasyon, glikoliz ve sitrik asit döngüsünün bir parçasıdır (Şekil 1.23).



Şekil 1.23. Redoks metabolizmasının basitleştirilmiş şeması

Koenzim olarak NADH, beyin fonksiyonlarını uyarma, bağışıklık sistemi için enerji sağlama ve DNA sistemini onarma gibi birçok metabolik reaksiyonda yer alır (Birkmayer 1993). Bu sistemler uygun bir şekilde işlev görebilmesi için adenozin trifosfat (ATP) moleküllerinin sabit bir değerde bulunmasını gerektirir. Aynı zamanda NADH, dopamin, noradrenalin ve serotonin gibi nörotaşıyıcıların hücresel üretimi için uyarır ve böylece zihinsel konsantrasyon ve kas hareketlerinin geliştirilmesi sağlanır (Stein 2012).

Hücrede NADH seviyesinin düşmesi, ATP üretiminin azalmasına ve bunun sonucunda hücrede enerji eksikliğine yol açar. Örneğin beyin, hücrelerde üretilmiş enerjinin üçte birini tüketir. Eğer ATP beyinde azalırsa, dikkat eksikliği, zihinsel uyanıklık, reaksiyon sürelerinin uzaması ve Alzheimer hastalığı gibi kötü sonuçlar doğurabilir. Birleşmiş milletlerin raporuna göre depresyon, halsizlik, kas ağrısı gibi kronik yorgunluk sendromu olan hastaların kas dokularında ATP seviyesinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ATP seviyesinin düşük olması dopaminin yıkımı sonucu Parkinson hastalığına yol açar. Öte yandan hücrede NADH seviyesinin yüksek olması fazla enerji üretimi sağlayacağından uykusuzluk, endişe, yorgunluk ve aşırı uyarılma gibi kötü

etkilere sebebiyet verebilir (Omar *et al.* 2016). Bu nedenle kesin ve seçici bir sensör geliştirerek NADH seviyesinin ölçülmesinin ne denli önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada, müstakil rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotu hazırlamak için aşağıdaki aşamalar uygulanmıştır; GO sentezi için kimyasal bir yöntem olan modifiye Hummers yöntemi kullanılmıştır. GO dispersiyonuna MB ve AgNPs ilavesi ve sonrasında ultrasonik uygulama ile kompozit süspansiyonu elde edilmiştir. Kompozit süspansiyonu vakum filtrasyon ile uygun bir membrandan filtre edilerek membran üzerinde GO/MB/AgNPs kağıt elde edilmiş ve GO/MB/AgNPs kağıdının membrandan ayrılarak HI çözeltisi içinde indirgenmesi sonucu rGO/MB/AgNPs kompozit elektrot hazırlanmıştır. Bu rGO/MB/AgNPs kompozit elektrot, üç elektrotlu hücrede çalışma elektrotu olarak kullanılmış, MB içermeyen çözeltide kompozit yapısında bulunan MB'nin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve sonuçta rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrot elde edilmiştir.

rGO, rGO/MB ve rGO/MB/AgNPs elektrotları karşılaştırma yapmak amacıyla hazırlanmış ve tüm grafen esaslı elektrotların karakterizasyonu; Raman spektroskopisi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışınları difraksiyonu (XRD), Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM), UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kompozit elektrot hazırlamak için;

- sağlamlık ve iletkenlik gibi özelliklerinin yanında geniş yüzey alanına sahip olmasından dolayı rGO,
- elektron arabulucu yani redoks medyatörü olma özelliğinden dolayı MB ve poli(MB),
- iletken özelliğinden dolayı AgNPs

seçilmiş ve bu bileşenler ile rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrot hazırlanmıştır.

rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrot, NADH'ın amperometrik olarak belirlenmesinde kullanılmış ve bu kompozit elektrotun stabilitesi farklı yöntemler ile test edilmiştir.



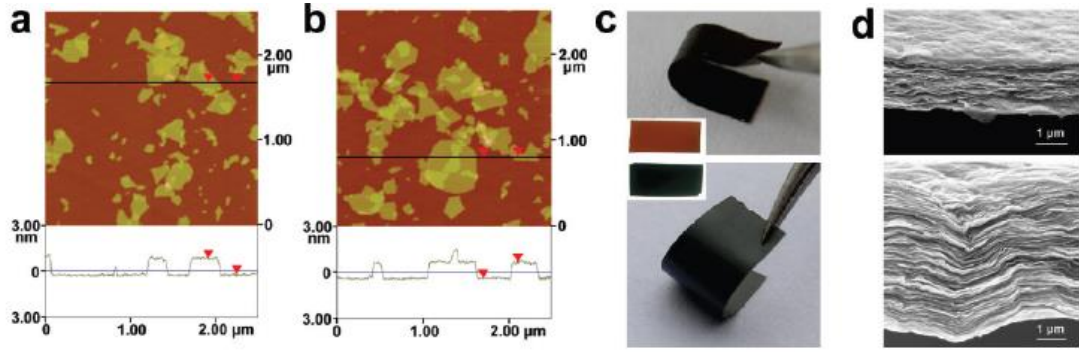
2. KAYNAK ÖZETLERİ

sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarından oluşan, bir atom kalınlığındaki grafen, geçtiğimiz on yıl içinde, üstün elektriksel, termal ve mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Grafen esaslı materyaller genel olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. (i) CVD ile üretilen geniş alanlı grafen filmleri ve (ii) kimyasal işlem sonucu grafitten üretilen küçük grafen tabakaları. İkincisi, grafen tabakalarının homojen koloidal süspansiyonunu hazırlamak için kolay bir yöntemdir. Aynı zamanda bu yöntem enerji depolama materyalleri, enerji dönüşüm sistemleri, polimer kompozitler ve kağıt benzeri materyaller gibi birçok uygulamada kullanılabilir. Kimyasal işlem ile grafitten üretilen grafen tabakalarının eşsiz morfoloji ve geniş yüzey alanına sahip olması, bununla beraber işlenebilirlik ve düşük maliyet gibi özellikler bu yöntemi cazip hale getirmektedir (Park *et al.* 2015).

Tez kapsamında yapılan çalışmada, grafenin sentezi grafitten çıkılarak kimyasal işlem ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde grafit, kimyasal olarak GO'ya yükseltgenip ardından kuvvetli bir indirgeyici ile rGO'ya indirgenir. Elde edilen rGO ile kompozit kağıt hazırlanmış ve bu kağıt, elektrot olarak kullanılarak NADH için elektrokimyasal sensör özelliği araştırılmıştır. Dolayısıyla burada öncelikle rGO kağıtların hazırlanması ve bu rGO kağıtların farklı uygulamalarda kullanılması üzerine yapılan bazı çalışmalar hakkında bilgi verilecektir.

Fan ve grubu tarafından yapılan çalışmada, hem GO hem de rGO kağıtlar hazırlanmış ve bu kağıtların antibakteriyal aktivitesi araştırılmıştır. GO, modifiye Hummers metodu ile hazırlanmış ve indirgeme işleminde hidrazin hidrat kullanılarak rGO elde edilmiştir. GO ve rGO kağıtların hazırlanmasında vakum filtrasyon yöntemi kullanılmıştır. Şekil 2.1'de GO ve rGO nanotabakalarının ve kağıtlarının karakterizasyon çalışmaları verilmiştir. AFM görüntülerinde GO'nun kalınlığı $\sim 1,1$ nm iken indirgenme sonrası elde edilen rGO'nun kalınlığı $\sim 1,0$ nm olarak ölçülmüştür. İndirgeme işlemi sonrasında GO yüzeyindeki oksijenli grupların kısmen bertaraf edilmesi sonucu rGO tabakalarının kalınlığının daha az olduğu belirtilmiştir. Şekil 2.1.c'de hem GO hem de rGO kağıdın

müstakil, dayanıklı ve esnek özellikte olduğu ve Şekil 2.1.d'deki SEM görüntüsünde bu kağıtların kalınlıkları gösterilmiştir (Hu *et al.* 2010).



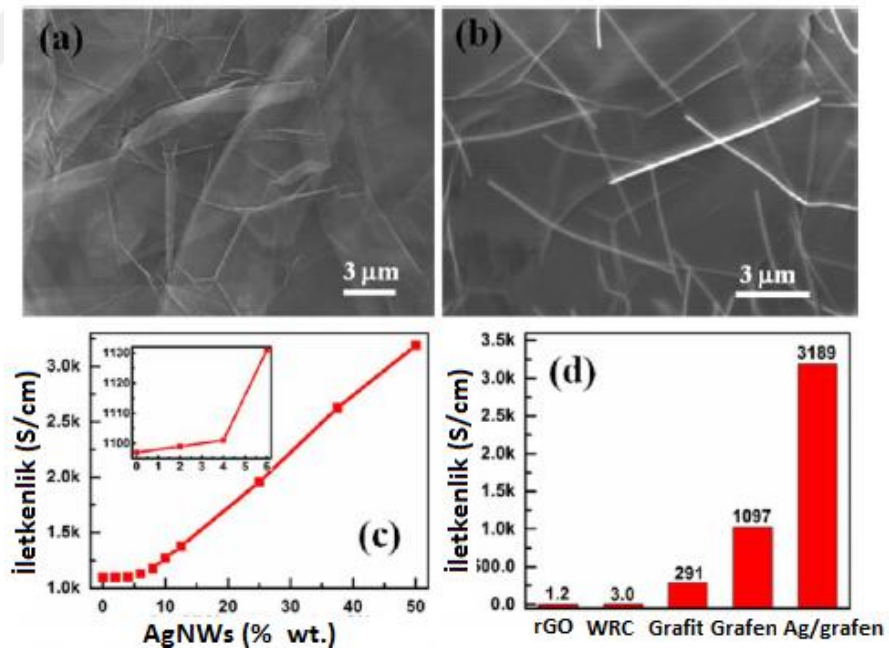
Şekil 2.1. GO ve rGO nanotabakaları ve kağıtlarının karakterizasyonu

a) GO ve b) rGO tabakalarının AFM görüntüsü. Müstakil ve esnek c) (üst) GO ve (alt) rGO kağıtların fotoğrafı. d) (üst) GO ve (alt) rGO kağıtların yanal kesit SEM görüntüleri (Hu *et al.* 2010).

Jiang ve grubu tarafından yapılan çalışmada, grafene Ag nanotelleri (Nanowires:NWs) katkılanmış ve elde edilen kompozit kağıdın iletkenlik ve esneklik özellikleri incelenmiştir. CVD tekniği ile elde edilen grafen ve solvotermal yöntem ile hazırlanan AgNWs su içerisinde dispers edilerek bir süspansiyon hazırlanmıştır. Bu süspansiyon membran üzerinden filtre edilmiş ve membran üzerindeki AgNWs/grafen kağıdı soyularak müstakil olarak elde edilmiştir. Şekil 2.2.a'da hazırlanan katkısız grafen kağıdın, Şekil 2.2.b'de ise AgNWs katkılıktan sonra elde edilen AgNWs/grafen kağıdın SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntülerinde, grafen kağıdın birkaç tabaka kalınlığında ve kırışık bir yapıda olduğu ve AgNWs/grafen kağıdın içerdiği AgNWs yapılarının grafen tabakaları arasında rastgele dağıldığı gözlenmiştir. AgNWs'nin, filtrasyon işleminden sonra grafen tabakalarının sıkı bir şekilde istiflenmesini önlediği, bununla beraber grafen tabakaları arasında elektron-geçiş kanalları sağlayarak iletken bir köprü görevi gördüğü belirtilmiştir.

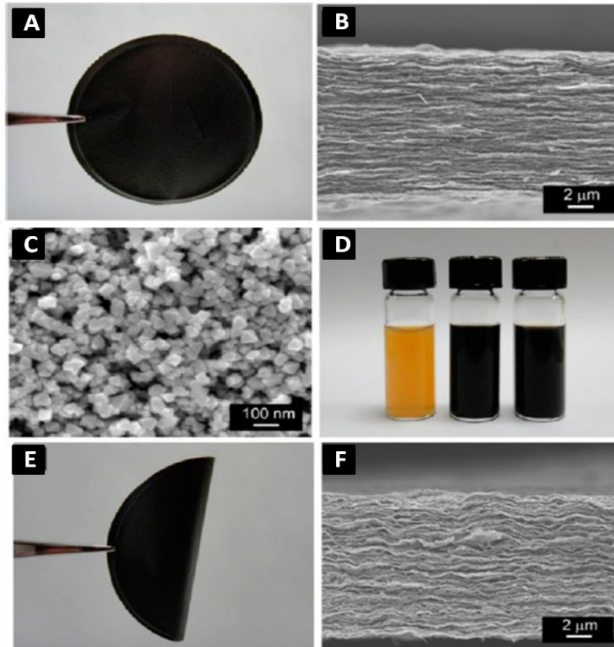
Grafen ve AgNWs/grafen kağıtların iletkenlikleri ölçülmüş ve elektriksel iletkenlik AgNWs içeriğine göre Şekil 2.2.c'de grafik edilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda (%~4,0 wt) AgNWs içeriği ile hazırlanan AgNWs/grafen kağıdın iletkenliği, sade grafen ile hazırlanan grafen kağıdın elektriksel iletkenliği ile hemen hemen aynı

bulunmuş, dolayısıyla AgNWs/grafen kağıdın düşük bir iletkenliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Eklenen AgNWs konsantrasyonunun %6,0'ya çıkarılmasıyla elektriksel iletkenliğin hızlı bir şekilde arttığı ve 1131 S/cm değerinde ölçüldüğü Şekil 2.2.c içindeki grafikte gösterilmiştir. %8, %10, %12,5, %25, %37,5 ve %50 konsantrasyonlarında AgNWs eklenmesiyle elde edilen AgNWs/grafen kağıtların elektriksel iletkenliklerinin sırasıyla 1176, 1271, 1378, 1957, 2626 ve 3189 S/cm değerlerine ulaştığı ve dolayısıyla sade grafen kağıdın iletkenliğinin yaklaşık 3 katı değerinde bir elektriksel iletkenliğe sahip AgNWs/grafen kağıdı elde edildiği belirtilmiştir. rGO, Wurtz-tipi indirgeme-eşleşmesi ile elde edilen grafen (WRC), grafit, CVD yöntemiyle elde edilen grafen ve AgNWs katkılı grafen kullanılarak, aynı prosedür ile kağıtlar hazırlanmış ve bu kağıtların elektriksel iletkenlikleri Şekil 2.2.d'de karşılaştırılmıştır. AgNWs/grafen kağıtların iletkenliğinin (3189 S/cm) hazırlanmış diğer kağıtlardan çok daha üstün olduğu gösterilmiştir (Chen *et al.* 2013).



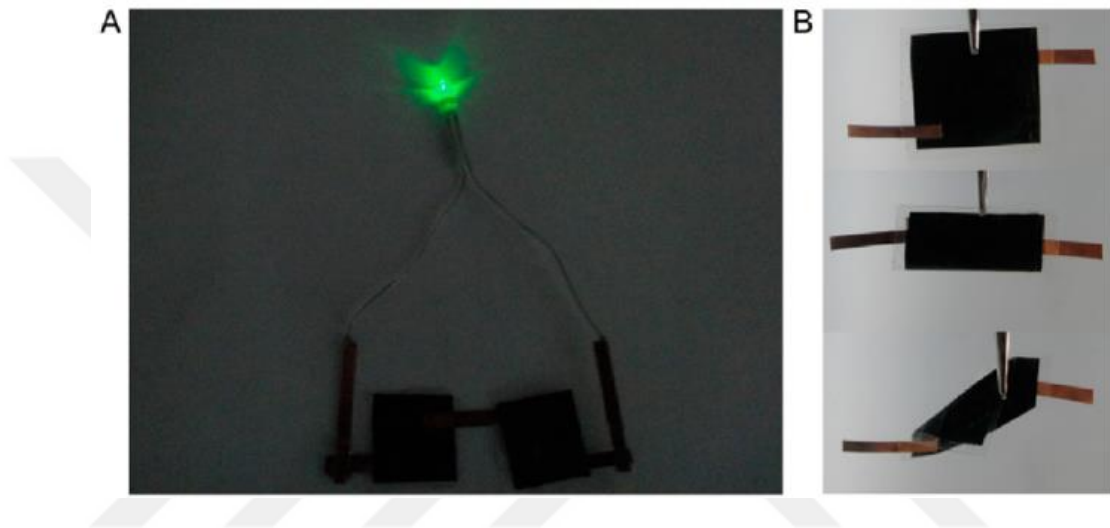
Şekil 2.2. a) Grafen ve b) AgNWs/grafen kağıdın SEM görüntüsü. c) AgNWs/grafen kağıtların elektriksel iletkenliği. İçteki grafik: Düşük AgNWs konsantrasyonu içeren AgNWs/grafen kağıtların elektriksel iletkenliği. d) rGO, WRC, grafit, grafen ve AgNWs/grafen kağıtların elektriksel iletkenliğinin karşılaştırılması (Chen *et al.* 2013)

Duan ve grubu tarafından, müstakil CNT/rGO ve $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs/rGO}$ kağıt elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotlar asimetrik süper kapasitör tasarımı kullanılmıştır. Bu çalışmada GO modifiye Hummers yöntemi ile hazırlanmış ve hidrotermal işlem ile rGO'ya indirgenmiştir. rGO ile CNT ve $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs}$ ayrı ayrı karıştırılıp filtrasyon ile CNT/rGO ve $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs/rGO}$ kağıt elektrotlar elde edilmiştir. Hazırlanan CNT/rGO kağıdın fotoğrafı Şekil 2.3.a'da verilmiştir. CNT'nin, rGO tabakaları arasında düzenli ve eşit bir şekilde dağıldığı (Şekil 2.3.b) ve CNT ve rGO nanotabakaları arasındaki güçlü $\pi-\pi$ etkileşimi nedeniyle hazırlanan CNT/rGO kağıdının mekanik dayanıklılığının yüksek olduğu belirtilmiştir. 50–100 nm boyutlarında oktahedral morfolojiye sahip $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs}$ (Şekil 2.3.c) ile rGO karışımının filtrasyonu sonucu $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs/rGO}$ kağıt hazırlanmıştır. $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 'nin -29 mV zeta potansiyeline sahip olduğu ve rGO ile homojen dispersiyon oluşturduğu belirtilmiştir (Şekil 2.3.d). rGO kağıda oldukça fazla miktarda $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs}$ eklendiği halde müstakil MG kağıdın hala esnek olduğu Şekil 2.3.e'de, bununla beraber $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 'nin rGO tabakaları arasında eşit bir şekilde dağıldığı $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs/rGO}$ kağıda ait yan kesit görüntüsünde (Şekil 2.3.f) gösterilmiştir.



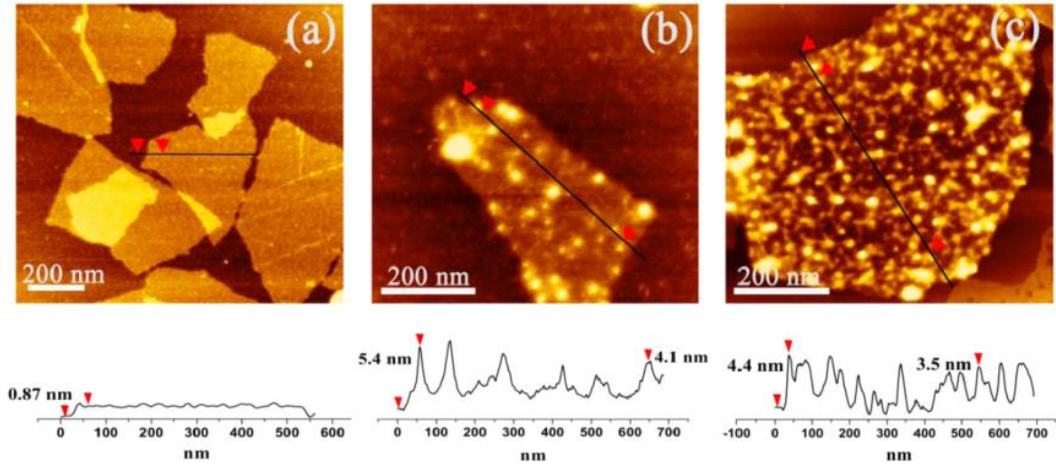
Şekil 2.3. 4 cm çapa sahip CNT/rGO kağıdın A) fotoğrafı, B) yan kesit SEM görüntüsü. C) $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 'nin SEM görüntüsü. D) $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 'nin sulu dispersiyonu, rGO ve ikisinden oluşan 1:1 oranındaki karışımın fotoğrafı (soldan sağa). 4 cm çapa sahip $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NPs/rGO}$ esnek kağıdının, E) fotoğrafı ve F) yan kesit SEM görüntüsü (Gao *et al.* 2012)

Potasyum poliakrilat (PAAK)/KCl jeli elektrolit olarak kullanılmış ve hazırlanan iki kağıt (CNT/rGO//Mn₃O₄NPs/rGO) ile tasarlanan asimetrik süper kapasitörün uygulaması olarak yeşil LED ışığını yaktığı Şekil 2.4.a’da gösterilmiştir. CNT/rGO // Mn₃O₄NPs/rGO katı hal asimetrik kapasitörün mükemmel bir esnekliğe sahip olduğu Şekil 2.4.b’deki fotoğraflarda verilmiştir (Gao *et al.* 2012).



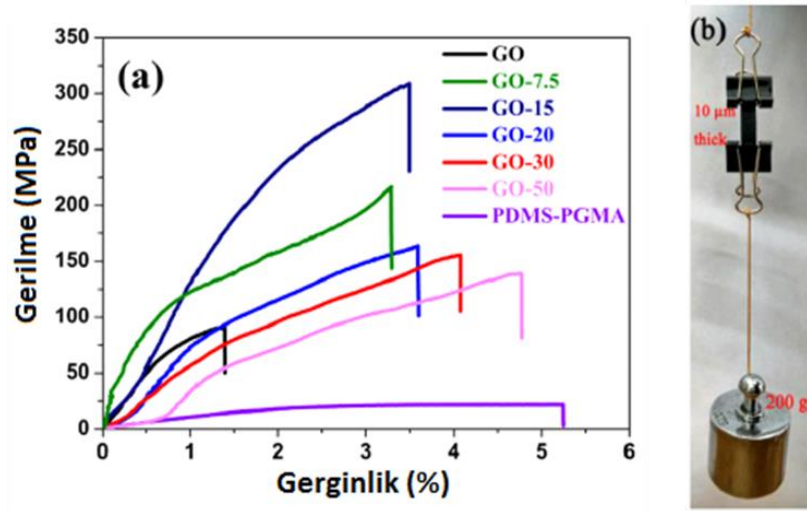
Şekil 2.4. A) CNT/rGO // Mn₃O₄NPs/rGO kağıtlarından oluşan iki asimetrik süper kapasitörün seri bağlanmasıyla yeşil LED ışığının yanması. B) Asimetrik süper kapasitörlerin normal, bükülmüş ve kıvrılmış hallerinin (yukarıdan aşağıya) fotoğrafları (Gao *et al.* 2012)

Zhang ve grubu tarafından yapılan çalışmada, polidimetilsiloksan (PDMS)-poli(glisidil metakrilat) (PGMA) üç bloklu kopolimeri sentezlenerek, GO/PDMS–PGMA kompozit kağıdı hazırlanmış ve bu kağıdın mekanik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen polimerler ile GO süspansiyonu karıştırılmış ve filtrasyon işlemi sonucu GO/PDMS–PGMA kağıdı elde edilmiştir. PDMS polimerinin, yumuşak bölümü; PGMA polimerinin ise aktif bölümü oluşturduğu ve PDMS–PGMA’nın sahip olduğu epoksi zinciri ile GO tabakaları arasında hidrojen bağı ile bağlanma gerçekleştiği belirtilmiştir. Şekil 2.5’de PDMS–PGMA kopolimer makro moleküllerinin GO yüzeyinde iyi bir şekilde dağıldığı gösterilmiştir. GO’ya eklenen PDMS–PGMA makro moleküllerinin miktarı artırıldığında, GO yüzeyinde absorplanan PDMS–PGMA miktarının da arttığı belirtilmiştir (Song *et al.* 2016).



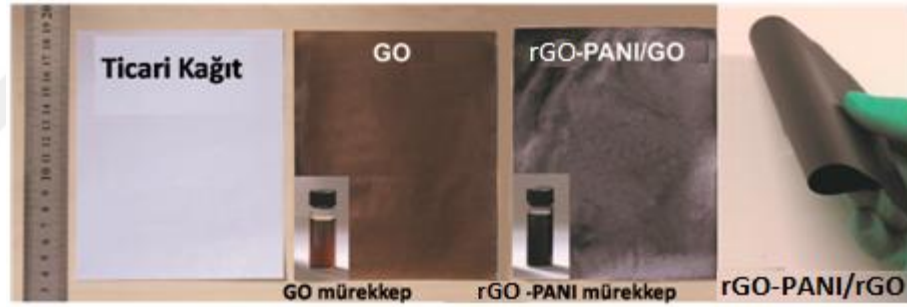
Şekil 2.5. GO ve farklı PDMS-PGMA bileşimlere [a) GO, b) GO-30 (%30 wt.), c) GO-50 (%50 wt.)] sahip GO/PDMS-PGMA'nın AFM görüntüleri (Song *et al.* 2016).

GO, PDMS-PGMA ve farklı bileşimde hazırlanan GO/PDMS-PGMA kağıtların gerilme-gerginlik grafikleri Şekil 2.6'da verilmiştir. PDMS-PGMA varlığı, GO kağıdın mekanik özelliklerini geliştirdiği gözlenmiştir. Bununla beraber $\sim 10 \mu\text{m}$ kalınlığa ve $\sim 4 \text{ mm}$ genişliğe sahip GO/PDMS-PGMA kağıdının, 49 MPa gerilmeye eşit $\sim 200\text{g}$ kütleyi taşıması (Şekil 2.6.b), bu kağıdın yüksek gerilme dayanıklılığına sahip olduğunun kanıtı olarak gösterilmiştir (Song *et al.* 2016).



Şekil 2.6. a) GO, PDMS-PGMA, GO/PDMS-PGMA kağıtların gerilme-gerginlik grafikleri. b) GO/PDMS-PGMA kağıdının 49 MPa gerilmeye eşit $\sim 200 \text{ g}$ kütleyi taşıdığını gösteren fotoğraf (kalınlık: $\sim 10 \mu\text{m}$, genişlik: $\sim 4 \text{ mm}$) (Song *et al.* 2016).

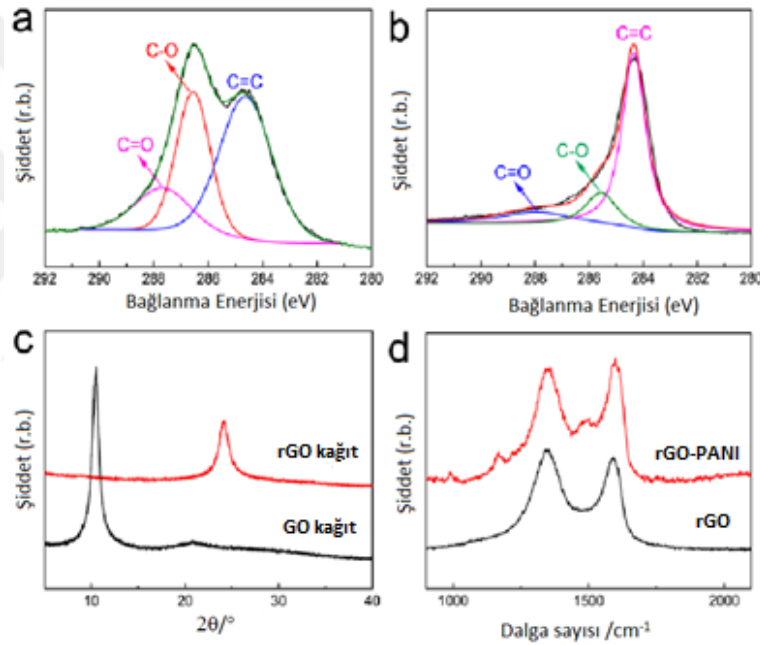
Liu ve grubu tarafından yapılan çalışmada, rGO hidrojel yüklenmiş polianilin nanomateriyali (rGO-PANI) ve GO, mürekkep olarak kullanılarak GO kağıdı ve nanohibrit içeren kağıt (rGO-PANI/GO) hazırlanmıştır. Elde edilen rGO-PANI/GO kağıdı süperkapasitör uygulamasında kullanılmıştır (Song *et al.* 2016). GO, modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenmiştir. GO süspansiyonu mürekkep olarak kullanılarak ticari kağıt üzerine yazdırma yöntemi ile GO kağıdı ve bu GO kağıdın HI ile indirgenmesiyle de müstakil rGO kağıdı elde edilmiştir. Bununla beraber GO süspansiyonu hidrotermal olarak indirgenerek polianilin monomer çözeltisi ile karıştırılmış ve rGO-PANI elde edilmiştir. rGO-PANI nanomateriyali mürekkep olarak kullanılarak GO kağıt üzerine yazdırma yöntemi ile rGO-PANI/GO kağıt elde edilmiş ve HI içerisinde indirgeme işlemi yapılarak rGO-PANI/rGO kağıdı hazırlanmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Farklı grafen-esaslı mürekkeplerin ve nanohibrit kağıt materyallerin fotoğrafı (Chi *et al.* 2014).

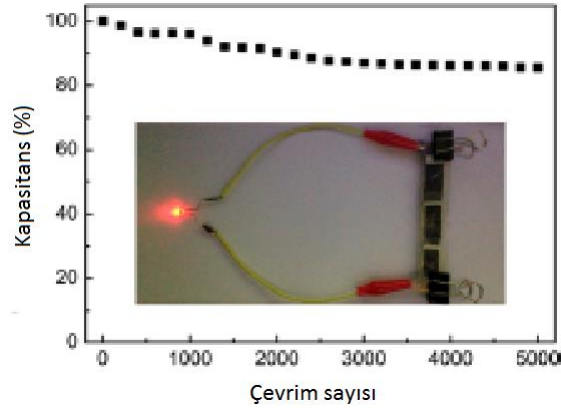
Şekil 2.8’de GO ve rGO kağıtlara ait XPS spektrumunda karbon bağları karşılaştırılmış ve rGO kağıdın spektrumunda oksijen içeren gruplara ait pikin önemli ölçüde azalması, kimyasal indirgemenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin ve iletkenliğin artığının göstergesi olarak belirtilmiştir. XRD spektrumunda $10,5^\circ$ ’deki keskin pikin, $8,42 \text{ \AA}$ tabakalar arası mesafeye sahip GO’nun (002) kırınımına ait olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.8.c). İndirgeme sonrası pik değerinin $24,1^\circ$ ’ye kayması ve tabakalar arası mesafenin azalması ($3,69 \text{ \AA}$), GO tabakalarındaki oksijenli grupların bertaraf edildiğinin bir başka kanıtı olarak sunulmuştur.

Şekil 2.8.d’de rGO ve rGO–PANI/rGO kağıtların yüzey bileşimi Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. D bandının düzensiz karbon yapılarına, G bandının ise sp^2 karbonunun E_{2g} saçılma moduna karşılık geldiği bilinmektedir. rGO’nun spektrumunda, 1355 ve 1595 cm^{-1} dalga sayısında D ve G bantları ve rGO–PANI/rGO kağıdın spektrumunda ise bu piklerin yanında 989, 1168 ve 1496 cm^{-1} dalga sayısında PANI’den kaynaklanan pikler gözlenmiştir. Bu piklerin sırasıyla, benzenoid halkasındaki C-H deformasyonuna, C-H bükülme titreşimine ve C=N gerilme deformasyonuna ait olduğu belirtilmiştir (Chi *et al.* 2014).



Şekil 2.8. a) GO ve b) rGO kağıtlara ait XPS spektrumu. c) GO ve rGO kağıtlara ait XRD spektrumu. d) rGO ve rGO-PANI nanokompozitlere ait Raman spektrumu (Chi *et al.* 2014).

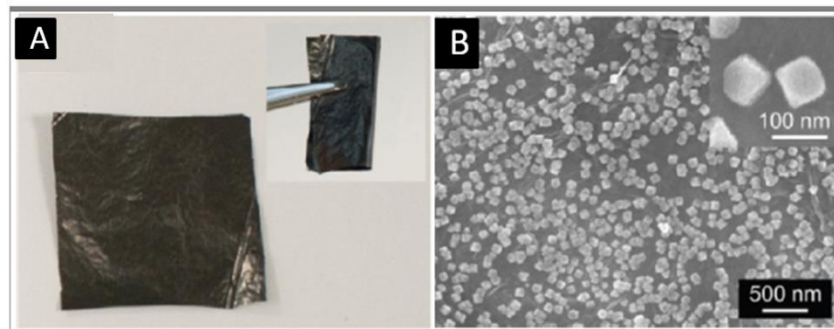
Karakterize edilen rGO–PANI/rGO kağıtları elektrot olarak kullanılarak simetrik süper kapasitör tasarlanmıştır (Şekil 2.9). Bu kapasitörün, 5000 çevrim sonrasında başlangıç kapasitans değerinin %85,6’sını koruduğu dolayısıyla mükemmel uzun süre çevrim kararlılığına sahip olduğu belirtilmiştir. Seri bağlanan rGO–PANI/rGO elektrotlarından oluşan süperkapasitörün kırmızı LED ışığını yaktığı, böylece enerji depolama uygulamasının gerçekleştiği ifade edilmiştir (Chi *et al.* 2014).



Şekil 2.9. Süper kapasitörün 8 A/g akım yoğunluğundaki çevrim davranışı (Chi *et al.* 2014).

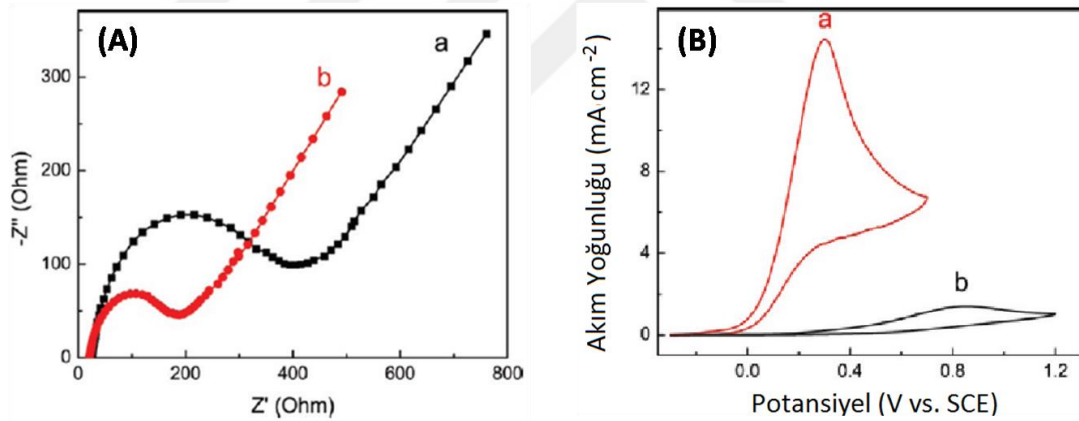
Duan ve grubu tarafından yapılan çalışmada, Cu nanoküplerinin rGO kağıt üzerine deposit edilmesiyle müstakil Cu-rGO kağıt elektrot elde edilmiş ve bu hibrit kağıt elektrot ile hidrazinin elektrokatalitik aktivitesi araştırılmıştır.

GO, modifiye Hummers metodu ile sentezlendikten sonra hidrotermal indirgeme işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen rGO süspansiyonunun filtrasyonu ile rGO kağıt hazırlanmıştır (Şekil 2.10.A). rGO kağıt elektroda, CuCl_2 (10 mM) içeren KCl çözeltisinde (0,1 M), -400 mV (vs SCE) potansiyeli uygulanarak, Cu^{2+} iyonlarının indirgenmesi (Cu^0), dolayısıyla rGO kağıt üzerine Cu nanoküplerinin (50 nm boyutunda) depozisyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.10.B).



Şekil 2.10. A) 2 cm x 2 cm boyutundaki rGO kağıdın fotoğrafı. B) rGO kağıt üzerinde elektrodepozit edilen Cu nanoküplerinin SEM görüntüsü (Gao *et al.* 2012).

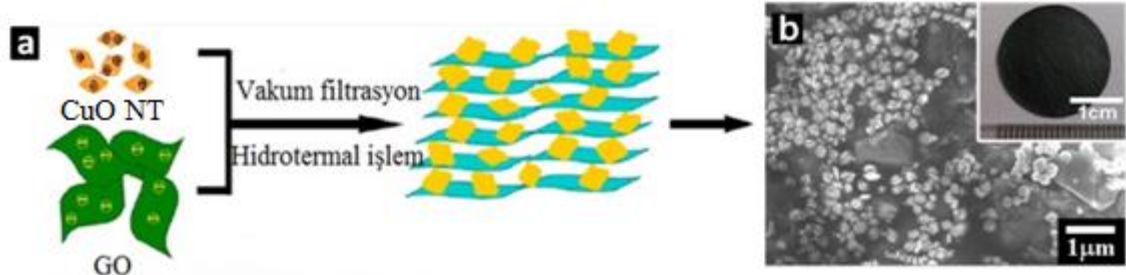
Şekil 2.11.A’da 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ + 1,0 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren 0,1 M KCl elektrolit çözeltisi içerisinde rGO kağıdın ve Cu-rGO kağıdın Nyquist eğrisi verilmiştir. Nyquist eğrisinde elde edilen yarı dairenin yarıçapının, Cu nanoküplerinin rGO kağıt üzerine depozisyonu sonrası azaldığı, dolayısıyla Cu-rGO kağıt elektrotun elektron transferinin rGO kağıt elektrotta göre arttığı belirtilmiştir. Şekil 2.11.B’de 10 mM hidrazin içeren 0,1 M KOH içerisinde Cu-rGO kağıt ve rGO kağıt elektrotların dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. rGO kağıdın voltamogramında, 0,80 V’da hidrazinin oksidasyonuna karşılık gelen bir pik akımı elde edilmiştir. Cu-rGO kağıt elektrot için bu pik akımının 300 mV’da gözlemlendiği ve akım değerinin 10 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir. Dolayısıyla Cu-rGO kağıt elektrotun elektron transfer hızının yüksek olduğu ve hidrazinin oksidasyonu için yüksek bir katalitik etkiye sahip olduğu yorumu yapılmıştır (Gao *et al.* 2012).



Şekil 2.11. A) 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ + 1,0 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren 0,1 M KCl elektrolit çözeltisi içerisinde a) rGO kağıdın, b) Cu-rGO kağıdın Nyquist eğrisi. B) 10 mM hidrazin içeren 0,1 M KOH içerisinde, 100 mV s⁻¹ tarama hızında, a) Cu-rGO kağıdın, b) rGO kağıdın dönüşümlü voltamogramı (Gao *et al.* 2012)

Peng ve grubu tarafından yapılan çalışmada, CuO nanotabakaları (NT) ve rGO ile esnek hibrit kağıt hazırlanmış ve bu kağıdın Li iyon pillerinde anot olarak kullanılması ve performansı çalışılmıştır. Modifiye Hummers metoduyla sentezlenen GO ile CuO koloidal süspansiyon karışımının filtrasyonu sonucu elde edilen hibrit kağıdı, hidrotermal işlem ile indirgenmiş ve CuO NT/rGO hibrit kağıdı hazırlanmıştır (Şekil 2.12.a). CuO NT/rGO kağıdı için alınmış SEM görüntüsünde (Şekil 2.12.b), 300 nm

boyutundaki CuO NT'nin rGO kağıdı üzerinde iyi bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. Şekil 2.12.b'de içteki görüntüde ise 19 mm çapa sahip CuO NT/rGO kağıdının fotoğrafı verilmiştir.



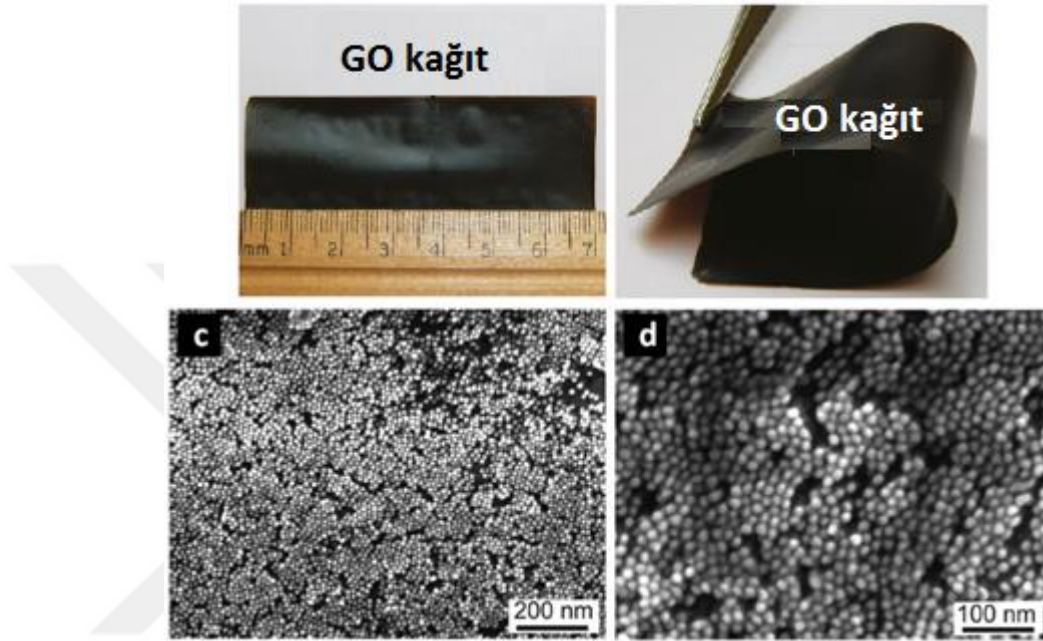
Şekil 2.12. a) CuO NT/rGO kağıt elektrot hazırlamak için gerçekleştirilen deneysel prosedür. b) CuO NT/rGO kağıdın SEM görüntüsü. İçteki görüntü: CuO NT/rGO kağıt elektrotların fotoğrafı (Liu *et al.* 2013)

CuO NT/rGO kağıdı Li iyon pillerinde bağlantısız anot olarak kullanılmış ve rGO ve CuO NT'nin oluşturduğu sandviç yapının Li iyonlarının hızlı difüzyonunu sağlamasıyla mükemmel bir dönüşüm kararlılığı elde edildiği rapor edilmiştir (Liu *et al.* 2013).

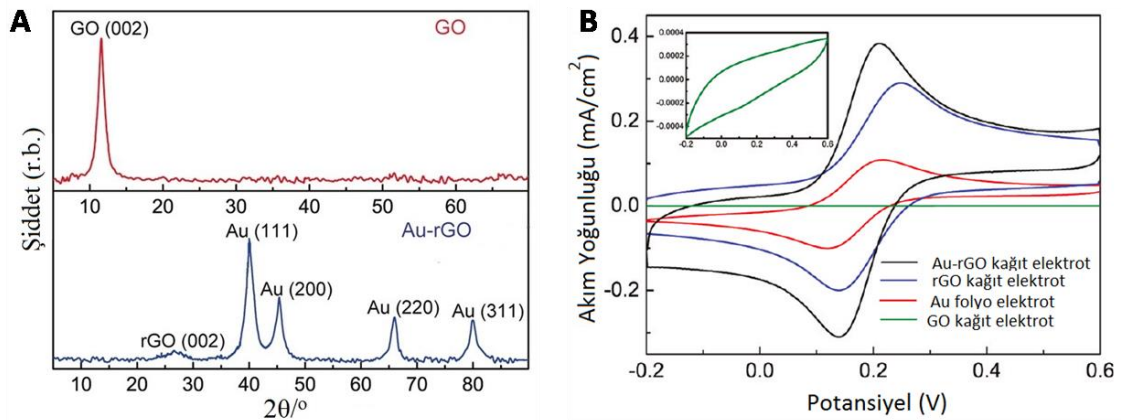
Duan ve grubu tarafından yapılan çalışmada, rGO kağıt üzerine AuNPs'nin transfer edilmesiyle hazırlanan Au-rGO kağıt elektrot ile canlı hücrelerden salgılanan glikoz ve hidrojen peroksit tayini gerçekleştirilmiştir. Modifiye Hummers metodu ile sentezlenen GO süspansiyonu ile kalıp-döküm yöntemi kullanılarak GO kağıt elde edilmiş ve AuNPs, GO kağıdı üzerine transfer edilmiştir. Elektrokimyasal işlem ile indirgeme sonrasında Au-rGO kağıt elde edilmiştir. Şekil 2.13'de hazırlanan GO kağıdın uzunluğu (~7 cm) ve esneklik özelliği gösterilmiştir.

GO kağıt üzerindeki AuNPs'nin kümelenmiş tek tabakalar halinde ve eşit şekilde dağıldığı gözlenmiştir. Şekil 2.14.A'daki XRD spektrumunda, GO kağıdı için dar bir pik ($2\theta=10,4^\circ$) gözlenmiş ve GO için tabakalar arası mesafe 0,85 nm olarak ölçülmüştür. Au-rGO kağıt için alınan spektrumda ise $26,6^\circ$ 2θ değerinde zayıf ve geniş bir pik gözlenirken tabakalar arası mesafenin (0,34 nm) azaldığı, dolayısıyla GO

tabakalarındaki oksijenli grupların bertaraf edildiği belirtilmiştir. $38,5^\circ$, $43,9^\circ$, $64,7^\circ$ ve $78,6^\circ$ 2θ değerlerinde gözlenen piklerin Au'nun yüz-merkezli-kübik yapısının (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir (JCPDS 04-0784).



Şekil 2.13. a) ~7 cm uzunluğunda ve b) esnek GO kağıdın fotoğrafı. c) ve d) GO kağıdı üzerindeki AuNPs'nin farklı boyutlardaki SEM görüntüsü (Xiao *et al.* 2012).

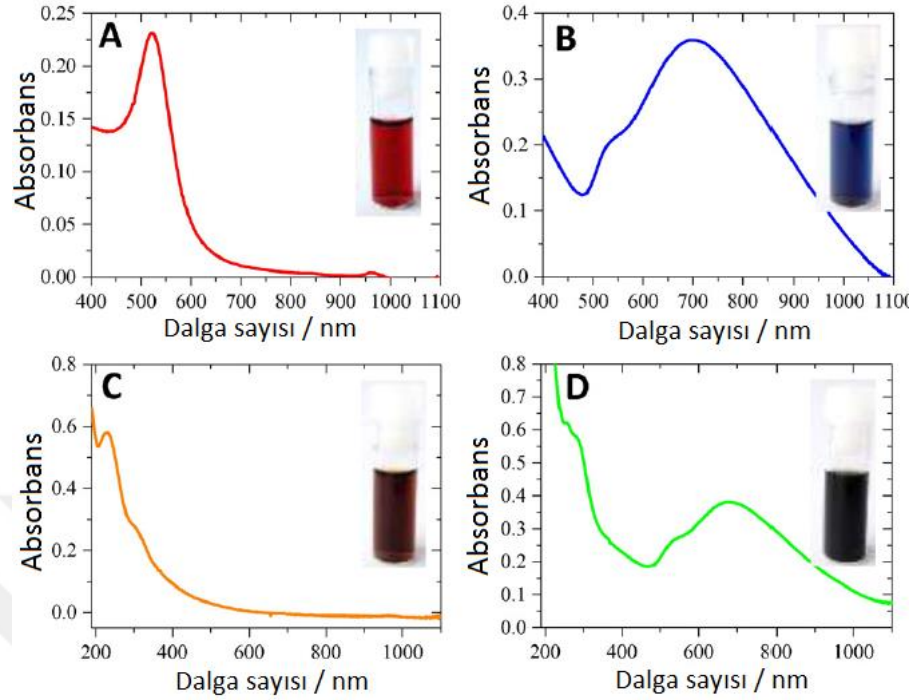


Şekil 2.14. A) GO ve Au-rGO kağıtlara ait XRD spektrumu. B) Au-rGO kağıt, rGO kağıt, Au folyo ve GO kağıt elektrotların 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren çözeltide alınmış dönüşümlü voltamogramları. İçteki grafik: GO kağıda ait voltamogram (Xiao *et al.* 2012)

GO ve Au-rGO elektrotların elektrokimyasal aktivitesini araştırmak için aynı kalınlıkta rGO ve Au folyo elektrotlar hazırlanmış ve tüm elektrotların $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çifti içeren çözeltide dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 2.14.B). Alınan dönüşümlü voltamogramda, yalıtkan olan GO kağıdın elektron transferi sağlayamadığı için redoks piki gözlenmemiştir. Au-folyo, rGO ve Au-rGO kağıt elektrotlar için bir çift yarı-dönüşümlü redoks piki gözlenmiştir. Au-rGO elektrot için bu pik akımının ve pik potansiyeli ayrımının daha iyi olduğu gözlenmiş, dolayısıyla bu elektrotun elektrokimyasal aktivitesinin diğer elektrotlara göre çok daha üstün olduğu yorumu yapılmıştır (Xiao *et al.* 2012).

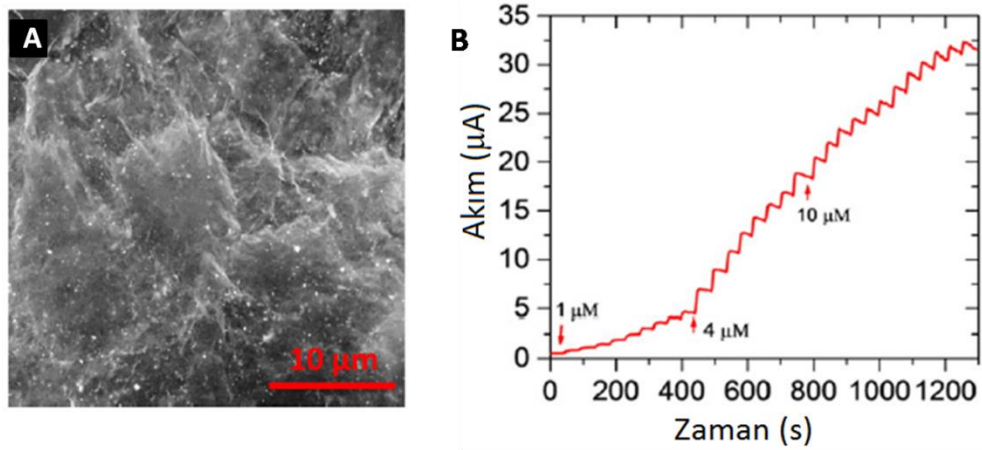
Chi ve grubu tarafından yapılan çalışmada, AuNPs ile Prussian Blue (PB) maddesi çekirdek-kabuk (Au@PB) yapısında hazırlanmış ve bu yapının rGO tabakalarına eklenmesiyle elde edilen kompozit kağıt ile H_2O_2 tayini çalışılmıştır. Hazırlanan Au@PB çözeltisi ve modifiye Hummers metodu ile sentezlenen GO karıştırılmış ve bu karışımın filtrasyonu sonrası elde edilen kağıdın, sıcak ortamda hidrazin çözeltisi ile indirgenmesi sağlanmıştır. Hazırlanan farklı süspansiyonlara ait UV-görünür bölge spektrumları Şekil 2.15'de verilmiştir. Saf AuNPs için karakteristik plazmon absorpsiyon piki yaklaşık 520 nm'de gözlenmiştir. AuNPs'nin PB tabakası ile kaplanması ve PB'nin baskın karakteri sonucu bu pikin yaklaşık 700 nm'ye kaydığı ancak yine de 520 nm'deki AuNPs'nin bir omuz pikinin olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.15.B). Yaklaşık 220 nm'deki GO'ya ait pik (Şekil 2.15.C) ile beraber Au@PB'ye ait piklerin, GO tabakalarına bağlı Au@PB için alınan UV-görünür bölge spektrumunda gözlendiği belirtilmiştir (Şekil 2.15.D) (Zhang *et al.* 2016).

Şekil 2.16.A'da Au@PB/rGO kağıdın yüzeyine ait SEM görüntüsünde Au@PB'nin rGO yüzeyinde toplandığı ve yüzeyin yumuşak olduğu gözlenmiştir. Şekil 2.16.B'de, -100 mV'ta H_2O_2 'nin ardı ardına eklenmesiyle Au@PB/rGO kağıt elektrotun verdiği amperometrik cevaba dair akım-zaman grafiği verilmiştir. Akımdaki artış, müstakil Au@PB/rGO kağıt elektrotun H_2O_2 'nin indirgenmesinde güçlü bir katalitik etkiye sahip olduğunun kanıtı olarak görülmüştür (Zhang *et al.* 2016).



Şekil 2.15. Farklı kolloidal süspansiyonların UV–görünür bölge spektrumları ve fotoğrafları. A) saf AuNPs, B) çekirdek/kabuk Au@PB, C) saf GO ve D) GO tabakalarına bağlı Au@PB (Zhang *et al.* 2016).

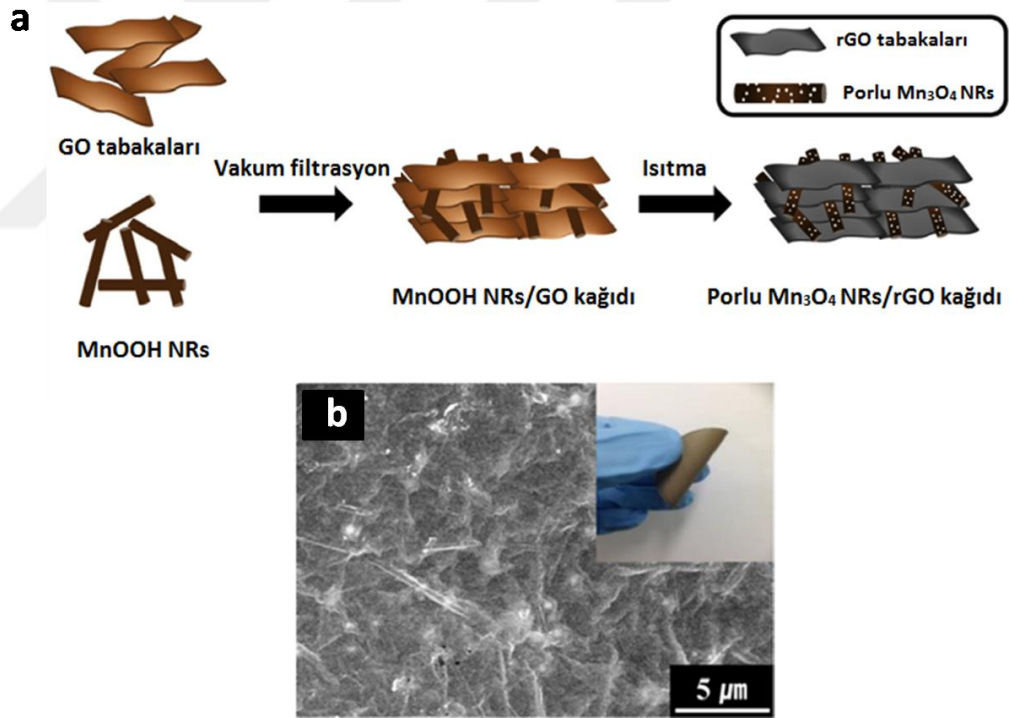
*Tüm süspansiyonlar 0,1 M KCl çözelti içerisinde.



Şekil 2.16. A) rGO kağıdın yüzeyinin SEM görüntüsü. B) Karıştırılan çözeltide, H_2O_2 eklemesiyle, potansiyeli -100 mV'ta sabitlenen çalışma elektrotunun amperometrik cevabı (Zhang *et al.* 2016)

Piao ve grubu tarafından yapılan çalışmada, vakum filtrasyon ve termal işlem ile hazırlanan esnek ve müstakil porlu Mn_3O_4 nanoçubuk (nanorods:NRs) rGO kağıt

elektrot ($\text{pMn}_3\text{O}_4\text{NRs/rGO}$), Li iyon pillerinde anot materyali olarak kullanılmıştır. Modifiye Hummers metodu ile sentezlenen GO süspansiyonu ile MnOOH NRs karıştırılmış ve filtrasyon ile elde edilen kompozit kağıt (MnOOH NRs/GO) 400°C 'de ısıtılarak porlu indirgenmiş kompozit kağıt ($\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NRs/rGO}$) hazırlanmıştır. (Şekil 2.17.a). MnOOH NRs/GO kompozit kağıda uygulanan ısıtma işlemi sonucu, oluşan H_2O ve O_2 gazlarının ortamdaki uzaklaşmasıyla indirgenmiş kompozit kağıdın ($\text{pMn}_3\text{O}_4\text{NRs/rGO}$) porlu bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.17.b). Elde edilen $\text{pMn}_3\text{O}_4\text{NRs/rGO}$ kağıdın porlu yapısının etkili Li^+ difüzyonu sağladığı, esnek yapısının ise giyilebilir cihaz geliştirilmesinde önemli olduğu vurgulanmıştır (Park *et al.* 2016).

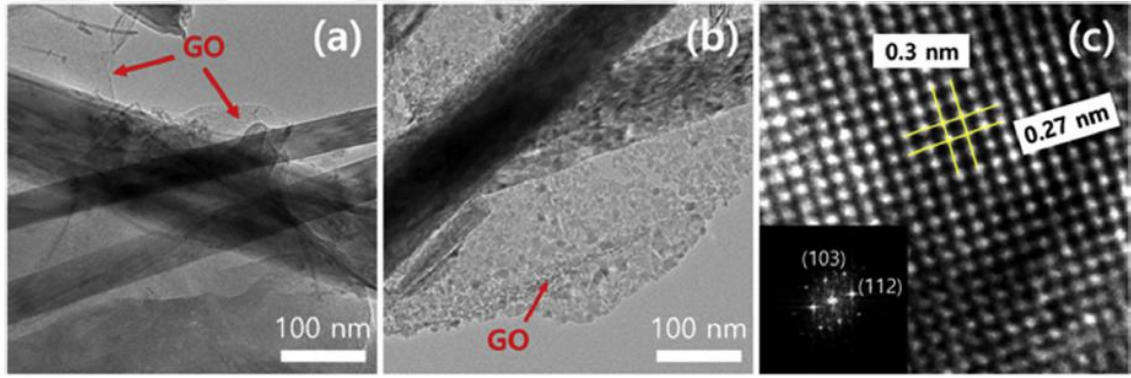


Şekil 2.17. $\text{pMn}_3\text{O}_4\text{NR/rGO}$ kağıdın, a) hazırlanmasına ilişkin temsili gösterim, b) SEM görüntüsü (Park *et al.* 2016)

$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NRs/rGO}$ ve $\text{pMn}_3\text{O}_4\text{NRs/rGO}$ kompozit kağıtların şekilleri ve kristal yapıları, TEM ve HRTEM ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.18). 60-120 nm çapa sahip kristal yapıdaki MnOOH NRs 'ın GO kağıdı üzerine iyi bir şekilde depozit edildiği ve indirgeme işlemi sonrası rGO yüzeyinde $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{NRs}$ olduğu belirtilmiştir.

Mn₃O₄NRs/rGO'nun HR-TEM görüntüsünde, (112) ve (103) düzlemlerine ait 0,3 ve 0,27 nm tabakalar arası mesafe ile porlu Mn₃O₄NRs'nin yüksek kristal yapıya sahip olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.18.c).

Yapılan çalışmada, pMn₃O₄NRs/rGO kağıdın 100 ve 2000 mAg⁻¹ akım yoğunluklarında 618 ve 196 mAhg⁻¹ gibi yüksek bir dönüşüm kapasitesine sahip olduğu ve bu değerlerin sade rGO kağıdı için alınan değerlerden yüksek olduğu belirlenmiştir. pMn₃O₄NRs/rGO kağıdın, esnek, yüksek performanslı enerji cihazları için porlu metal oksit/rGO kağıtları hazırlanmasında önemli bir model olacağı ifade edilmiştir (Park *et al.* 2016).

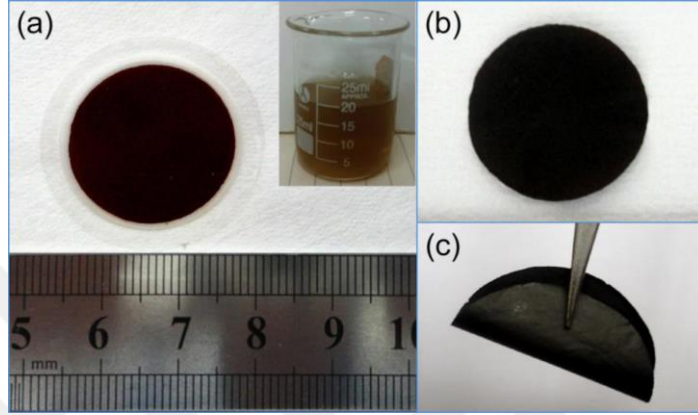


Şekil 2.18. a) MnOOH NR/GO kağıdına, b) ve c) pMn₃O₄ NR/rGO kağıdına ait TEM ve HRTEM görüntüleri (Park *et al.* 2016).

Zhong ve grubu tarafından yapılan çalışmada, müstakil SnO₂/rGO hibrit kağıt hazırlanarak, Li iyon pillerinde anot materyali olarak kullanılmıştır. Modifiye Hummers metodu ile sentezlenen GO ile SnO₂ NPs karıştırılıp filtre edilerek elde edilen kompozit kağıt, HBr içerisinde bekletilerek indirgenmiş ve böylece SnO₂/rGO hibrit kağıt elektrot hazırlanmıştır. SnO₂/GO süspansiyonunun, membran üzerinde elde edilen SnO₂/GO kağıdın ve indirgeme sonrası SnO₂/rGO hibrit kağıdın fotoğrafı Şekil 2.19'da verilmiştir. Kahverengi olan SnO₂/GO kağıdın renginin indirgeme işlemi sonrası siyaha döndüğü ve esnek SnO₂/rGO hibrit kağıdın elde edildiği belirtilmiştir.

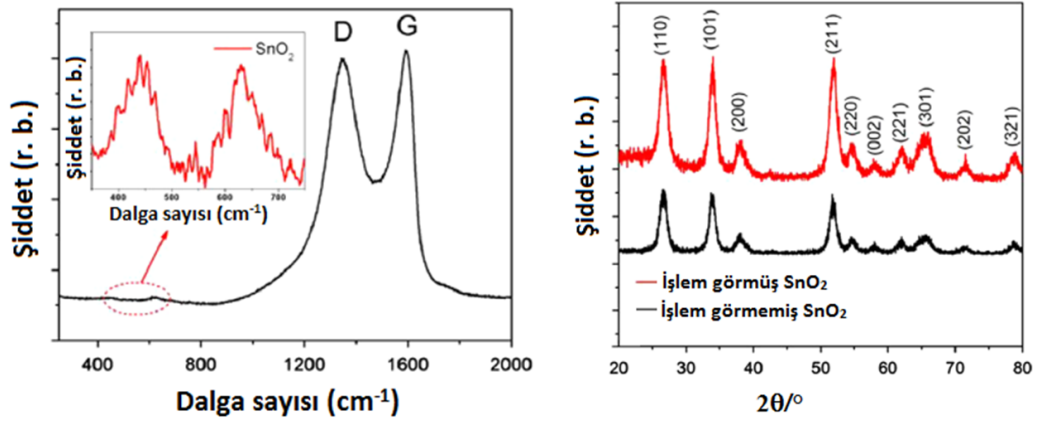
Şekil 2.20'de, SnO₂/rGO kompozitin bileşimini analiz etmek için alınan Raman spektrumunda, 1352 ve 1600 cm⁻¹ dalga sayısında sırasıyla karakteristik D ve G bantları

gözlenmiştir. $350\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen geniş sinyalin SnO_2 NPs'inden kaynaklandığı belirtilmiştir (Şekil 2.20.a'daki içteki grafik). SnO_2 'nin karakteristik 476 ve 635 cm^{-1} 'deki Raman piklerinin, maviye kaydığı (469 ve 630 cm^{-1} 'e) ve sonuçta Raman piklerinin genişlediği yorumu yapılmıştır.



Şekil 2.19. a) Membran üzerindeki SnO_2/GO hibrit kompozit, b) indirgeme sonrası SnO_2/rGO hibrit kağıt, c) esnek SnO_2/rGO hibrit kağıdına ait fotoğraflar (Gao *et al.* 2014).

*İçteki görüntü SnO_2/GO karışım çözeltisi



Şekil 2.20. a) SnO_2/rGO kompozitin Raman spektrumu, b) işlem görmüş ve işlem görmemiş SnO_2 NPs'ye ait XRD spektrumu (Gao *et al.* 2014)

HBr ile indirgeme sonucu elde edilen SnO_2 , işlem görmüş SnO_2 , indirgeme öncesi ise işlem görmemiş SnO_2 olarak isimlendirilmiştir. Buna göre Şekil 2.20.b'de, işlem görmüş ve işlem görmemiş SnO_2 'ye ait iki XRD spektrumunun farklı olmadığı ve spektrumdaki piklerin SnO_2 'nin standart tetragonal yapısına ait pikler (JCPDS 41-1445)

ile uyumlu olduğu gösterilmiştir. Böylece indirgeme işleminde, GO'nun rGO'ya etkili bir şekilde indirgenirken SnO₂ NPs'nin yapısının korunduğu ifade edilmiştir.

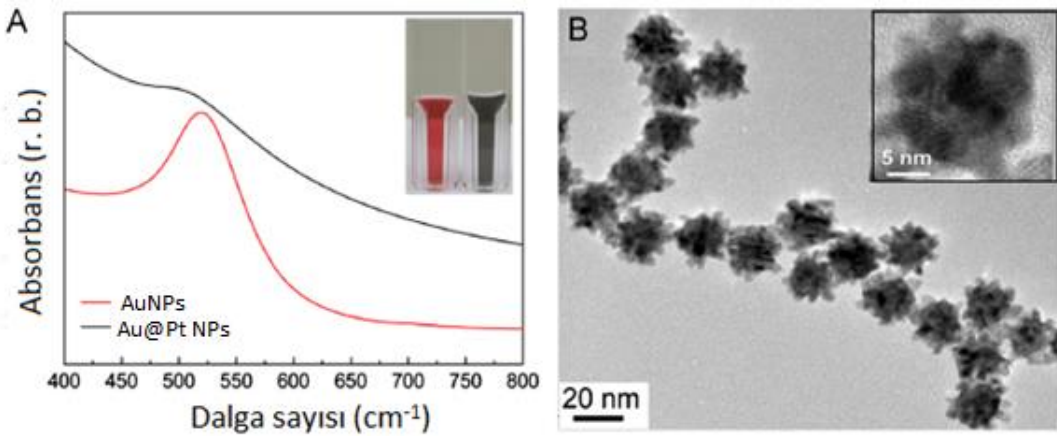
SnO₂/rGO hibrit kağıt elektrot Li iyon pilinde bağlantısız anot olarak kullanıldığında, elektrolitin SnO₂'ye kolay bir şekilde ulaşarak Li⁺ transferini kolaylaştırdığı ve polarizasyonu önemli ölçüde azalttığı belirtilmiştir. SnO₂/rGO hibrit kağıt elektrotun sentez yönteminin oldukça kolay olduğu ve Li iyon pillerinde elektrot performansının bu gibi çalışmalar ile geliştirilebileceği yorumu yapılmıştır (Gao *et al.* 2014).

Duan ve grubu tarafından, rGO kağıdı üzerine yüklenmiş Au@Pt çekirdek-kabuk NPs ile hazırlanan esnek elektrokimyasal biyosensör ile hücreden NO salınımının izlenmesi üzerine çalışılmıştır. Bu çalışmada, modifiye Hummers metodu ile sentezlenen GO kullanılarak kalıp döküm yöntemi ile GO kağıt ve bu kağıdın HI içerisinde indirgenmesiyle rGO kağıt elektrot hazırlanmıştır. Sentezlenen Au@Pt çekirdek-kabuk NPs daldırıp çıkarma yöntemi ile rGO kağıt üzerine transfer edilerek Au@Pt-rGO hibrit elektrot elde edilmiştir.

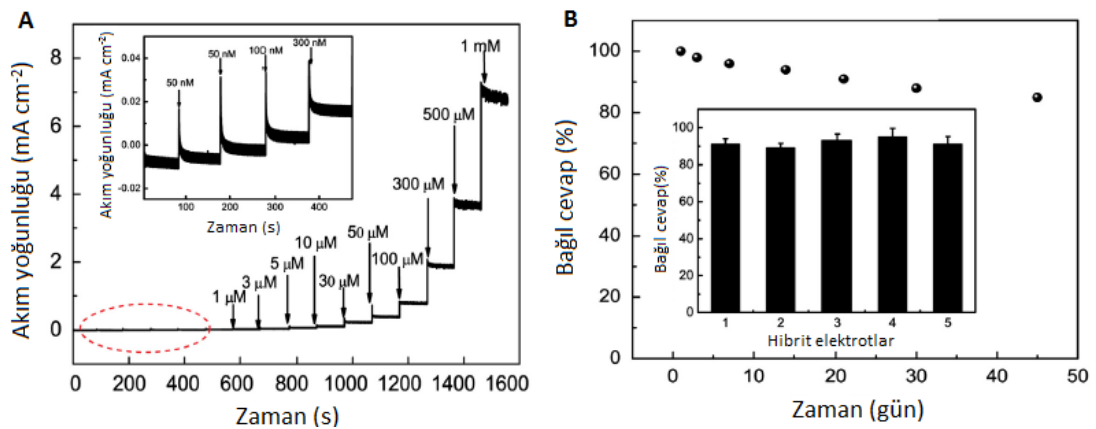
Au ve Au@Pt NPs UV-görünür bölge spektroskopisi ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.21.A). AuNPs'nin 519 nm'de yüzey plazmon rezonansına sahip olduğu için koyu kırmızı renkte olduğu belirtilmiştir. AuNPs üzerine Pt tabakasının kaplanmasıyla rengin siyaha döndüğü gözlenmiştir. Pt nanoyapılarının yüzey plazmon rezonansı morötesi aralıkta olduğundan Pt kabuklarının görünür bölgede karakteristik absorpsiyonunun bulunmadığı, dolayısıyla AuNPs'ye ait olan pikin Pt kaplanmasıyla bozulduğu ve maviye kaydığı belirlenmiştir. Şekil 2.21.B'deki TEM görüntüsünde, Au@Pt NPs'nin aynı boyutta ve kestaneye benzer morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir. Şekil 2.21.B'de içte verilen HRTEM görüntüsünde, Au@Pt NPs'nin çekirdek-kabuk yapısında ve çaplarının yaklaşık 20 nm olduğu belirlenmiştir (Zan *et al.* 2013).

Hazırlanan Au@Pt-rGO hibrit elektrot NO tayini için kullanılmış ve karıştırılan PBS (pH:7,4) çözeltisinde, ard arda farklı konsantrasyonlarda eklenen NO'ya karşı

Au@Pt-rGO kağıt elektrotun verdiği amperometrik cevap Şekil 2.22.A’da verilmiştir. Akım-zaman grafiği kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi ile Au@Pt-rGO kağıt elektrotun NO tayininde yüksek hassasiyete, geniş doğrusal aralığa ve düşük tayin limitine sahip olduğu belirlenmiştir. Au@Pt-rGO kağıt elektrotun kararlılık ve üretilebilirlik testinde aynı elektrotun 50 gün sonrasında verdiği bağıl cevabın %85 ve 5 elektrota ait standart sapmanın %4,5 olduğu görülmüştür. Buna göre Au@Pt-rGO kağıt elektrotun iyi bir kararlılığa ve uzun süre tekrarlanabilir kullanıma sahip olduğu ifade edilmiştir (Zan *et al.* 2013).



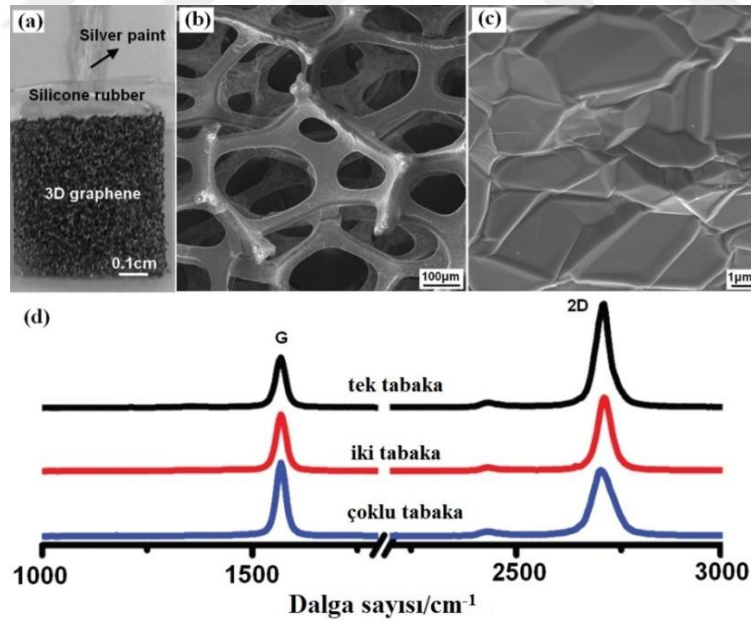
Şekil 2.21. Su içerisinde dağılmış AuNPs ve Au@Pt NPs’nin, A) UV-görünür bölge spektrumu ve fotoğrafı (içteki görüntü). B) Au@Pt NPs’nin TEM ve HRTEM (içteki görüntü) görüntüleri (Zan *et al.* 2013).



Şekil 2.22. A) Karıştırılan PBS (pH:7,4) çözeltisinde, ard arda farklı konsantrasyonlarda eklenen NO’ya karşı Au@Pt-rGO kağıt elektrotun verdiği amperometrik cevap, içteki grafik: NO’nun düşük konsantrasyonlarda eklenmesiyle alınan amperometrik cevap (uygulanan potansiyel: 750 mV). B) Çalışma elektrotunun kararlılık ve üretilebilirlik testi (Zan *et al.* 2013).

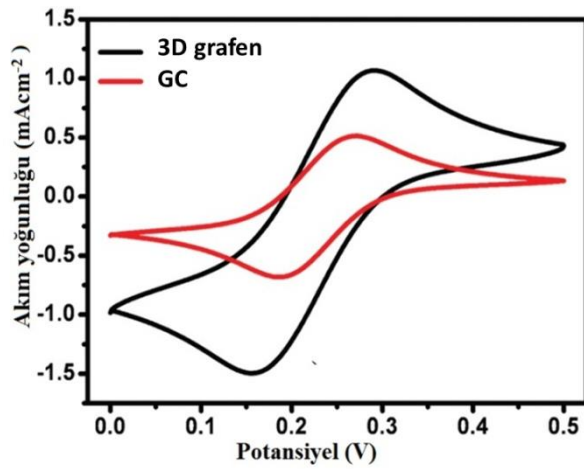
Chen ve grubu tarafından, elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmak üzere CVD ile 3 boyutlu, makroporlu, iletken ve monolitik grafen köpüğü hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrot dopamin dedeksiyonunda kullanılmış ve düşük dedeksiyon limiti, yüksek duyarlılık ve 25 μM 'a kadar doğrusal cevap elde edilmiştir.

Şekil 2.23.a'da 3D grafen elektrotun optik görüntüsü verilmiştir. Grafen köpüğün 100-200 μm makropor çapına sahip olduğu ve bu porların geniş yüzey alanı ($670 \text{ m}^2/\text{g}$) sağladığı rapor edilmiştir (Şekil 2.23.b). Şekil 2.23.c'de grafenin karakteristik kıvrımlı yapısı ve yumuşak bir yüzeye sahip olduğu belirtilmiştir. Şekil 2.23.d'deki Raman spektrumunda ise grafenin G ve 2D bantları gösterilmiştir. G ve 2D bantlarının oranından grafenin tek tabaka mı yoksa çoklu tabaka mı olduğu belirlenebilmektedir. D bandının spektrumda bulunmaması grafen köpüğün yüksek kalitede olduğunu yani yüzey kusurlarının az olduğunu gösterdiği ifade edilmiştir. Bu şekilde yüksek kaliteli grafenin elektriksel iletkenliğinin oldukça iyi olacağı belirtilmiştir (Dong *et al.* 2012)



Şekil 2.23. a) 3D grafenin optiksel görüntüsü, b) ve c) 3D grafen köpüğün farklı boyutlardaki SEM görüntüleri, d) farklı pozisyonlarda 3D grafen köpüğün Raman spektrumu (Dong *et al.* 2012)

Şekil 2.24'de 3D grafenin elektrokimyasal performansı GCE ile karşılaştırılmıştır. 5,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ içeren PBS'de alınan voltamogramda, 3D grafenin GCE'ye göre elektrokimyasal davranışının çok daha iyi olduğu ve pik akımlarının 3D grafen elektrot üzerinde çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi aktif yüzey alanının fazla olmasına bağlanmıştır. 3D grafen elektrotta pik potansiyelleri arasındaki farkın fazla olmasının ise daha büyük yük transfer oranına sahip olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Dong *et al.* 2012).

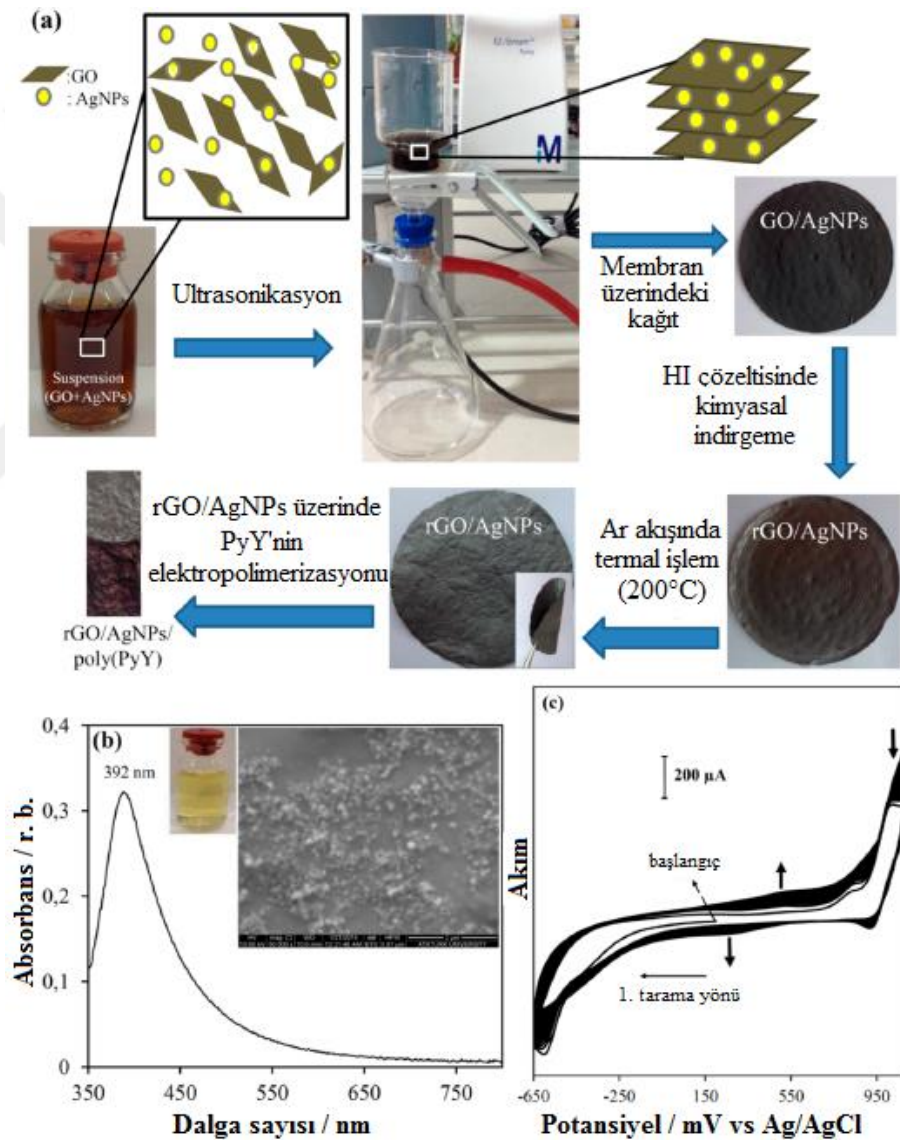


Şekil 2.24. 5,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ içeren PBS'de (pH:7,4) GCE'ye ve 3D grafen elektrotta ait dönüşümlü voltamogramlar (Dong *et al.* 2012).

*Tarama hızı: 20 mVs⁻¹

Alanyalıoğlu ve Dağcı tarafından, AgNPs ve Pyronin Y (PyY) boyar maddesi kullanılarak rGO temelli müstakil hibrit kağıt elektrot hazırlanmış ve bu elektrot ile NO_2^- 'in amperometrik tayini çalışılmıştır. Bu çalışmada, modifiye Hummers metoduyla hazırlanan GO dispersiyonu ve sentezlenen AgNPs çözeltisi karıştırılarak GO/AgNPs süspansiyonu elde edilmiştir. Bu süspansiyonun membran üzerinden filtrasyon edilmesiyle müstakil, esnek GO/AgNPs kağıt ve bu kağıdın kimyasal (HI) ve termal (200 °C) olarak indirgenmesiyle de rGO/AgNPs kağıt elektrot hazırlanmıştır. 1,0 mM PyY içeren 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde, rGO/AgNPs kağıt elektrot üzerinde PyY'nin elektropolimerizasyonu dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiş ve böylece elektrot yüzeyi poli(PyY) ince filmi ile kaplanarak rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit elektrot elde edilmiştir (Şekil 2.25.a).

Şekil 2.25.b'deki AgNPs'e ait UV-görünür bölge spektrumunda, AgNPs'in yüzey plazmon absorpsiyon pikinin 392 nm'de gözlemlendiği ve parlak sarı renkteki AgNPs dispersiyonunun kararlı olduğu (Şekil 2.25.b içte soldaki görüntü) belirtilmiştir. AgNPs'in SEM görüntüsünde (Şekil 2.25.b içte sağdaki görüntü), partikül boyutunun yaklaşık 40 nm olduğu, daha geniş partiküllerin AgNPs'nin bir araya toplanmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir.



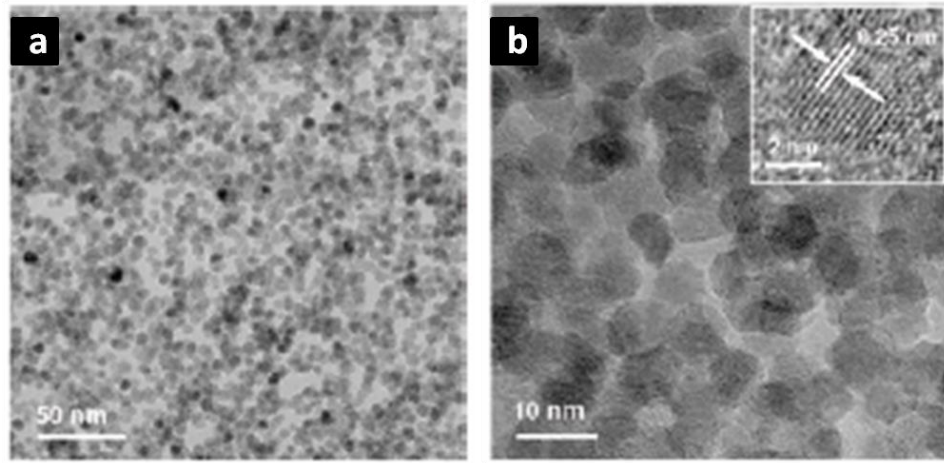
Şekil 2.25. a) rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıdın hazırlanmasına ait temsili gösterim, b) AgNPs'e ait UV-gör bölge absorpsiyon spektrumu, içte soldaki görüntü: AgNPs'nin fotoğrafı, içte sağdaki görüntü: AgNPs'nin SEM görüntüsü ve c) 1,0 mM PyY ve 0,1 M H₂SO₄ içeren çözeltide rGO/AgNPs elektrotun elektropolimerizasyonu (Dağcı *et al.* 2016).

*Tarama hızı: 50 mVs⁻¹

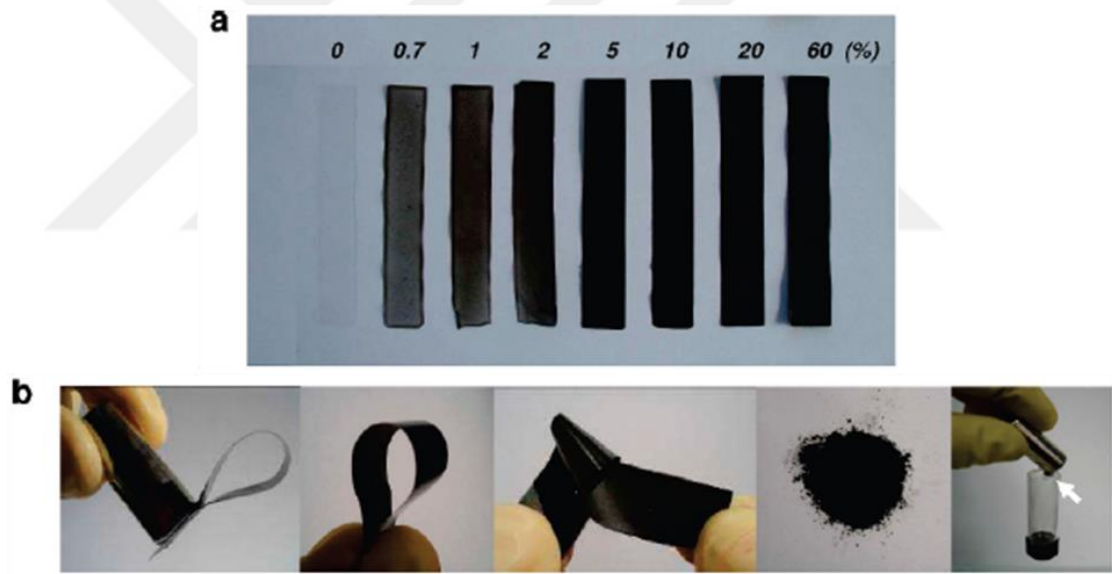
Şekil 2.25.c'deki PyY'nin elektropolimerizasyonu için alınan voltamogramda, rGO/AgNPs kağıt elektrotun potansiyeli 200 mV ve -650 mV arasında taranmış ve -600 mV'ta gözlenen pikin PyY monomerlerine ait dönüşümsüz indirgenme piki olduğu belirtilmiştir. Yaklaşık 1000 mV'ta gözlenen dönüşümsüz pikin PyY monomerlerinin radikalik katyon oluşumuna ve ilk taramadan sonra yaklaşık 300/500 mV'ta oluşan pik çiftinin ise PyY'nin elektropolimerizasyonuna karşılık geldiği ifade edilmiştir. Çevrim sayısı arttıkça bu yeni pik çiftinin akım değerinin arttığı, dolayısıyla rGO/AgNPs kağıt elektrot yüzeyinde poli(PyY)'nin oluşumunun gerçekleştiği yorumu yapılmıştır. Bu şekilde hazırlanan rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit elektrotun NO_2^- 'in amperometrik tayininde, yüksek duyarlılık, geniş doğrusal aralık ve düşük dedeksiyon limiti gösterdiği ve hazırlanan hibrit kağıdın yüksek performanslı cihaz üretiminde yol gösterici olacağı belirtilmiştir (Dağcı *et al.* 2016).

Gao ve grubu tarafından yapılan çalışmada; $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$, rGO nanotabakalarına tutturularak hazırlanan kağıdın, iletkenlik, çözünürlük ve işlevsellik gibi özellikleri araştırılmıştır. Modifiye Hummers metoduyla hazırlanan GO ve FeCl_3 , dietilen glikol (DEG) içerisinde 220°C 'de ısıtılmış ve üzerine daha önceden hazırlanan NaOH/DEG eklenmiştir. Böylece tek basamakta sentez ve indirgeme işlemi gerçekleştirilerek $\text{rGO@Fe}_3\text{O}_4$ kompoziti hazırlanmıştır. $\text{rGO@Fe}_3\text{O}_4$ kompoziti poliüretan ile karıştırılarak şerit cam üzerine püskürtülmüş ve camın su içerisine alınmasıyla üzerindeki $\text{rGO@Fe}_3\text{O}_4$ üretan kompoziti şerit halinde elde edilmiştir (He *et al.* 2010).

Şekil 2.26'daki TEM görüntülerinde, rGO yüzeyinin yoğun bir şekilde $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ ile kaplı olduğu ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 'nin yüzey üzerinde bir yığın oluşturmadığı gösterilmiştir. Şekil 2.26.b'de içteki HRTEM görüntüsünde, Fe_3O_4 kafes aralığının 0,25 nm olduğu ve bu değer kübik manyetit (311) düzlemine ait kafes aralığı ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Poliüretan elastomerinin farklı oranlarda $\text{rGO@Fe}_3\text{O}_4$ tozu ile karıştırılması sonucu elde edilen $\text{rGO@Fe}_3\text{O}_4$ -polimer şerit kağıtları Şekil 2.27.a'da gösterilmiştir. Katılan poliüretan elastomerinin oranına göre şerit kağıtların renginin şeffahtan siyaha doğru değiştiği gözlenmiştir. Bununla beraber kompozit şerit kağıtların magnetik özellik gösterdiği ve esnek olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.27.b).



Şekil 2.26. Farklı boyutlarda rGO@Fe₃O₄'e ait TEM görüntüleri (He *et al.* 2010)



Şekil 2.27. a) Farklı içeriklere sahip, ~40 μ m kalınlığındaki rGO@Fe₃O₄-poliüretan şerit kağıtların fotoğrafları. b) Soldan sağa: rGO@Fe₃O₄-poliüretan şerit kağıdın (%50 wt); magnet ile tutulması, el ile tutulması, bükülmesine ait fotoğraflar. Kuru rGO@Fe₃O₄ tozunun ve 6,0 mg rGO@Fe₃O₄ tozunun 5,05 g cam şişeyi magnet ile kaldırmasına ait fotoğraf (He *et al.* 2010).

Boyar maddelerin elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak polimerik yapıların oluşturulmasına yönelik çalışmalar çoğu bilim insanı tarafından araştırılmıştır. rGO kağıtlara eklenen polimerik maddelerin bu kağıtların elektrokatalitik etkinliğini artırdığı bilinmektedir. Boyar madde polimerik yapılarıyla rGO'nun oluşturduğu kompozit

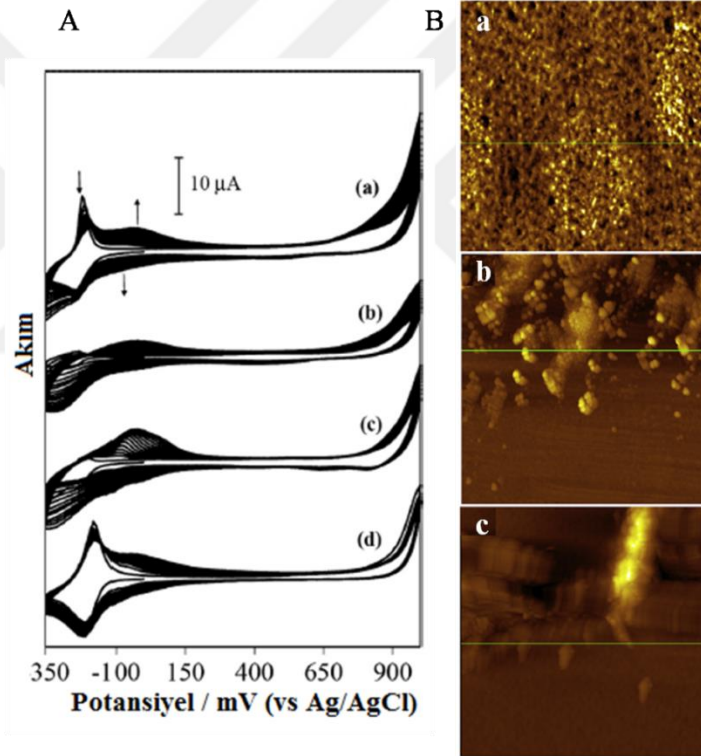
yapılar amperometrik sensör, güneş enerji sistemleri ve Li iyon pilleri gibi çalışmalarda yaygın olarak kullanılmıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmada, rGO ile fenotiyazin ailesine ait bir boyar madde olan MB'nin karıştırılması sonucu kompozit oluşumu gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla bundan sonraki literatür araştırmasında rGO ile MB'nin etkileşimi ve MB'nin elektrokimyasal davranışı üzerine yapılan bazı çalışmalar hakkında bilgi verilecektir.

Alanyalıoğlu ve grubu tarafından, grafen varlığında MB boyar maddesinin elektropolimerizasyonu ile MB'nin polimerleşmesi (poli(MB)) ve kompozit oluşumu üzerine çalışmıştır. Modifiye Hummers metodu ile GO ve elektrokimyasal metot ile rGO süspansiyonları hazırlanmıştır. MB maddesinin elektropolimerizasyonu farklı çözeltiler içerisinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 2.28.A'da verilmiştir. PBS'de (pH:9,0), Au elektrot üzerinde alınan voltamogramda (Şekil 2.28.A.a), -225 ve -210 mV potansiyellerinde MB monomerlerinin sırasıyla indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. 800 mV'ta MB monomerlerinin radikal katyonlarının oluştuğu ve elektropolimerizasyonun başladığı belirtilmiştir. İlk çevrimden sonra -40 mV'ta oluşan yeni bir pikin, çevrim sayısı artıkcak akım değerinin arttığı ve bu pikin elektrot üzerinde poli(MB) filminin oluşumuna karşılık geldiği ifade edilmiştir. Çözeltiye sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenerek alınan voltamogramda (Şekil 2.28.A.b), MB'nin indirgenme/yükseltgenme pik akımlarının azaldığı ve pik potansiyellerin negatif yönde kaydığı gözlenmiştir. rGO/SDS dispersiyonu varlığında alınan voltamogramda (Şekil 2.28.A.c), poli(MB) oluşum pikinin akım değerinin arttığı ve dolayısıyla rGO'nun elektropolimerizasyon oranını artırdığı belirtilmiştir. GO dispersiyonu içeren çözeltide alınan voltamogramda, MB'nin indirgenme/yükseltgenme pik akımlarının ve elektropolimerizasyonun değişmediği, dolayısıyla GO dispersiyonunun MB'nin polimerleşmesini etkilemediği ifade edilmiştir.

Au üzerinde poli(MB) filmlerine ait STM görüntüleri Şekil 2.28.B'de verilmiştir. Şekil 2.28.B.a'daki poli(MB)'ye ait STM görüntüsünde, elektrot yüzeyinde düzenli ve yaklaşık 25 nm boyuta sahip bir polimerik filmin oluştuğu görülmüştür. poli(MB)/rGO

kompozit filminin (Şekil 2.28.B.b) düzenli ve düzensiz bölgeler içerdiği ve düzenli bölgelerin poli(MB)/rGO'ya ait olduğu, düzensiz bölgelerin ise elektropolimerizasyon sırasında geniş rGO tabakalarının poli(MB) filmin içine girmesiyle oluştuğu ifade edilmiştir. Poli(MB)/GO nanokompozitine ait filmin STM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 2.28.B.b) de aynı nedenlerle poli(MB)/rGO gibi düzenli ve düzensiz bölgelere sahip olduğu belirtilmiştir. Poli(MB)/GO ve poli(MB)/rGO filmleri karşılaştırılmış ve poli(MB)/GO filmin geniş yüzey alanına sahip olmasından dolayı daha iyi elektrokimyasal cevap verdiği (yüksek akım) yorumu yapılmıştır (Erçarıkçı *et al.* 2014).



Şekil 2.28. A) a) 0,1 mM MB, b) 0,1 mM MB+2,5 mM SDS, c) 0,1 mM MB+20 µg/mL rGO/2,5 mM SDS, d) 0,1 mM MB+20 µg/mL GO içeren 0,1 M PBS (pH:9,0) çözeltisinde Au elektrot üzerinde 15 çevrim ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı: 50mVs⁻¹. B) Au(111) elektrot üzerinde, a) poli(MB), b) poli(MB)/rGO, c) poli(MB)/GO ince filmlerinin STM görüntüleri (Erçarıkçı *et al.* 2014).

Li ve grubu tarafından sulu çözeltideki MB'nin rGO yüzeyine adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. Batch adsorpsiyon deneyleri ile grafen üzerine MB'nin adsorpsiyonunun grafenin miktarına, temas zamanına ve sıcaklığa bağlı olduğu bulunmuştur. Elde edilen

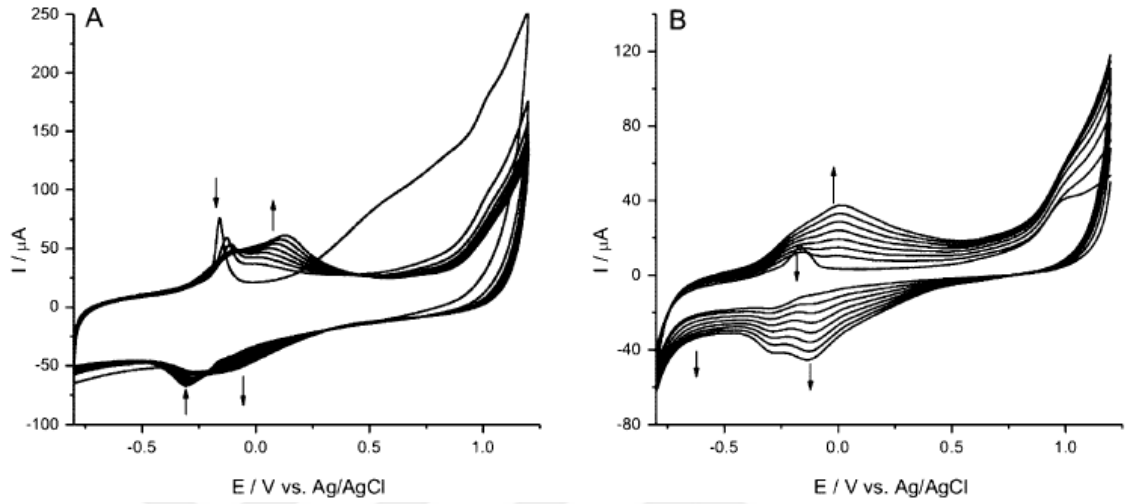
termodinamik parametreler sonucu, MB'nin rGO yüzeyine adsorpsiyonunun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği belirtilmiştir (Liu *et al.* 2012).

Long ve grubu tarafından poli(MB) ile işlevselleştirilmiş rGO'nun elektrokatalitik çalışmaları yapılmıştır. Modifiye Hummers metodu ile sentezlenen GO süspansiyonundan, elektrokimyasal olarak indirgenen rGO (erGO) ve kimyasal olarak indirgenen rGO (crGO) süspansiyonlarından GCE üzerine 5 μ L damlatılmasıyla GO, erGO ve crGO modifiye GCE'ler hazırlanmıştır. Her bir modifiye GCE elektrot 5,0 mM MB içeren PBS içerisinde, -800 mV ve 1200 mV potansiyel değerleri arasında 15 çevrim ile poli(MB)-GO, poli(MB)-erGO ve poli(MB)-crGO modifiye GCE'ler elde edilmiştir.

crGO ve GO modifiye GCE'a ait voltamogramlarda (Şekil 2.29), sırasıyla yaklaşık -250 ve 0 mV'ta iki redoks piki gözlenmiştir. crGO modifiye GCE'de -250 mV'taki pik azalırken 0 mV'ta çevrim sayısı ile artan bir pik gözlenmiş ve bu pikin poli(MB) oluşumuna karşılık geldiği belirtilmiştir (Şekil 2.29.A). GO modifiye GCE'de poli(MB)'nin akımının (Şekil 2.29.B) çok daha düşük olması, GO'nun iletkenliğinin çok düşük olmasına bağlanmıştır. Şekil 2.29.B'de -700 mV'ta gözlenen ve tarama sayısı ile artan indirgenme akımının, GO'nun elektrokimyasal olarak indirgenmesine karşılık geldiği belirtilmiştir. Elektropolimerizasyon süresince crGO modifiye GCE'nin kapasitansı değişmezken, GO modifiye GCE'nin kapasitansının arttığı, dolayısıyla elektropolimerizasyon sırasında erGO oluştuğu ifade edilmiştir (Liu *et al.* 2010).

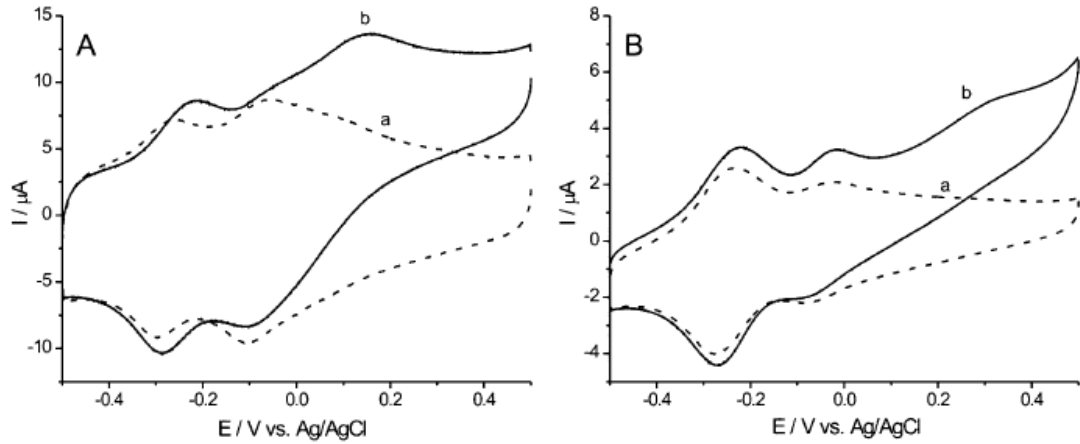
Şekil 2.30'da poli(MB)-crGO ve poli(MB)-erGO modifiye GCE ile NADH'ın elektrokatalitik oksidasyonuna ait voltamogramlar verilmiştir. Poli(MB)-crGO modifiye GCE için alınan voltamogramda, 2,0 mM NADH eklenmesiyle, poli(MB)'nin redoks potansiyelinde ve anodik akımda artma, katodik akımda ise azalma gözlenmiş ve NADH'ın oksidasyonunun poli(MB) tarafından kataliz edildiği şeklinde yorumlanmıştır. NADH'ın elektrooksidasyon pik potansiyeli poli(MB)-crGO ve poli(MB)-erGO modifiye GCE için karşılaştırıldığında, poli(MB)-erGO modifiye GCE'de elektrooksidasyon pik potansiyelinin daha pozitif (~300 mV) ve anodik pik

akımının daha düşük olduğu dolayısıyla poli(MB)-erGO'nun elektrokatalitik etkisinin poli(MB)-crGO'dan daha düşük olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.29. A) crGO ve B) GO modifiye GC Elektrot üzerinde poli(MB)'nin oluşumuna ait dönüşümlü voltamogramlar (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15. çevrimler) (Liu *et al.* 2010) .

*Tarama hızı: 100 mVs⁻¹

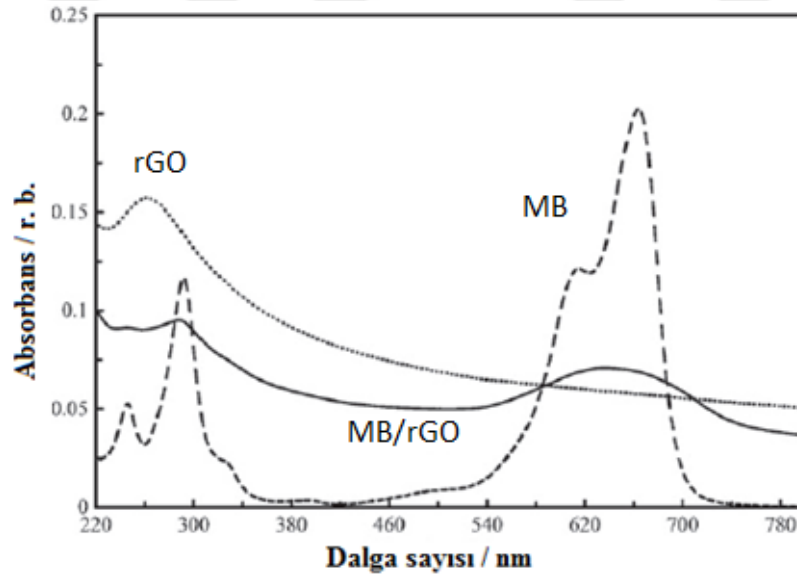


Şekil 2.30. A) Poli(MB)-crGO modifiye elektrot ve B) poli(MB)-erGO modifiye elektrot ile 0,1 M PBS (pH:7,0) çözeltisinde, 2,0 mM NADH a) yokluğunda ve b) varlığında alınan voltamogramlar (Liu *et al.* 2010).

Bu gibi poli(MB) üzerindeki oksidasyon işlemlerinin, poli(MB)'nin üzerinde bulunduğu alttaşa bağlı olarak değiştiği sonucuna varılmıştır. Poli(MB)-crGO kompozitin daha iyi

elektrokatalitik aktiviteye ve daha hızlı elektron transfer kinetiğine sahip olması, poli(MB)'nin üç boyutlu yapısına ve crGO'nun daha küçük elektron transfer direnci ile yüksek elektroaktif yüzey alanına sahip olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Liu *et al.* 2010).

Zhang ve grubu tarafından, MB'nin rGO tabakalarına adsorpsiyonu ile hazırlanan nanoyapının (MB/rGO) farklı yöntemlerle karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır. Modifiye Hummers metodu ile sentezlenen GO, hidrazin ile indirgenerek rGO elde edilmiştir. GO, MB ve hidrazin karışımının 90°C'de 1 saat ısıtılmasıyla MB/rGO nanoyapıları hazırlanmıştır. Şekil 2.31'deki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunda, su içerisinde hazırlanan rGO'a ait 263 nm'de absorpsiyon piki gözlenmiştir. MB monomerine ait, 663 nm ve 292 nm'de karakteristik absorpsiyon pikleri ve MB dimer yapısına ait 617 nm ve 246 nm'de omuz pikleri Şekil 2.31'de gösterilmiştir.

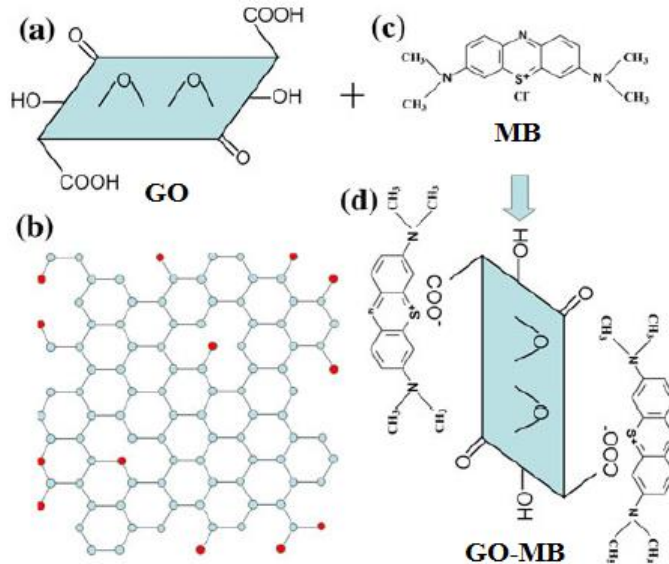


Şekil 2.31. Su içerisindeki MB (kesikli eğri), rGO (noktalı eğri) ve MB/rGO yapılarına ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu (Zhang *et al.* 2012)

MB/rGO'ya ait absorpsiyon spektrumunda, 220 ile 310 nm ve 580 ile 700 nm aralığında geniş absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. MB ile MB/rGO'nun spektrumları

karşılaştırıldığında, MB'nin rGO üzerine adsorpsiyonu sonrası spektrumun değiştiği, MB dimer piklerinin kaybolduğu ve 663 ve 292 nm'deki keskin absorpsiyon piklerinin genişlediği belirtilmiştir. MB'nin rGO üzerinde adsorpsiyonundan sonra, 663 nm'deki pikin 650 nm'ye kaydığı gözlenmiştir. Bu gibi değişimlerin rGO üzerinde MB monomerlerinin adsorplandığını ve MB dimer ya da agrage MB moleküllerinin adsorplanmadığını gösterdiği ifade edilmiştir (Zhang *et al.* 2012).

Zhang ve grubu tarafından, sulu çözeltilerdeki boyar maddelerin, GO ile uzaklaştırılmasında MB, model bileşik olarak çalışılmıştır. MB konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorpsiyon oranı, iyonik dayanıklılık ve desorpsiyon çözeltisi gibi deneysel koşullara etki eden parametreler araştırılmıştır. Şekil 2.32'de GO (a ve b) ve MB (c) arasındaki etkileşim (d) gösterilmiştir. Yapılan çalışmada GO'nun uygun adsorpsiyon bölgeler sağlayan geniş spesifik yüzeye sahip olması ve difüzyon direncinin olmamasının, sulu çözeltide MB'nin önemli ölçüde ve hızlı bir şekilde GO tarafından adsorpsiyonunu sağladığı belirtilmiştir.

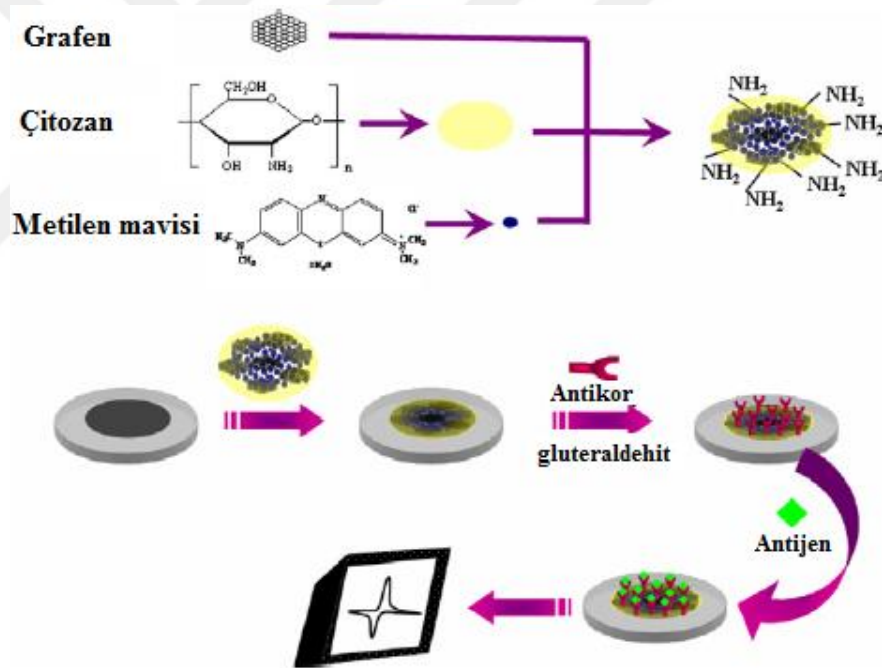


Şekil 2.32. MB ve GO arasındaki etkileşimin temsili gösterimi (Zou *et al.* 2011)

Pozitif yüklü MB ile negatif yüklü GO arasındaki elektrostatik çekimlerin adsorpsiyonda önemli rol oynadığı belirtilmiştir. MB'nin adsorpsiyon miktarının,

çözeltinin pH'sı ile arttığı ancak sıcaklığın artmasıyla azaldığı bulunmuştur. GO'nun özel yapısından dolayı desorpsiyonun güç olduğu belirtilmiştir. Su ve atık sudan, MB'nin GO ile uzaklaştırılabileceği sonucuna varılmıştır (Zou *et al.* 2011).

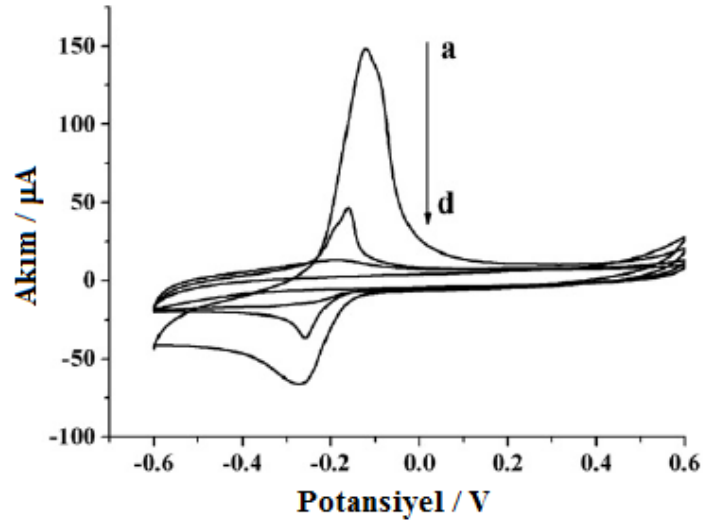
Du ve grubu tarafından yapılan çalışmada, rGO nanotabakaları-MB-çitozan (CS) üçlüsünden oluşan nanokompozit ile elektrokimyasal immünosensör hazırlanmış ve prostat özel antijeni (PSA) tayininde kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda karıştırılan rGO ve MB, GCE üzerine damlatılarak modifiye rGO-MB/GCE elde edilmiştir. Bu modifiye elektrot yüzeyine 3 μ L gluteraldehit (GA) çözeltisi, daha sonra da 6 μ L anti-PSA çözeltisi damlatılarak immünosensör hazırlanmıştır (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. İmmünosensörün üretim basamakları (Mao *et al.* 2012)

Şekil 2.34'de GCE'nin immobilizasyon basamaklarına ait alınan dönüşümlü voltamogramda, antikor elektrot üzerine eklendikten sonra akımın düştüğü, PSA modifiye edildikten sonra ise akımın daha da düşük olduğu belirlenmiştir. Akımın bu şekilde düşmesi, immünoreaksiyonundan sonra oluşan immünokompleksin elektron transferini geciktirmesine bağlanmıştır. Alınan sonuçlara göre rGO-MB-modifiye

elektrotun PSA tayininde kullanılabileceği belirtilmiştir. -160 mV'taki oksidasyon pik akımı değişimi, PSA'nın farklı konsantrasyonlarına ait sinyal olarak kabul edilmiştir (Mao *et al.* 2012).



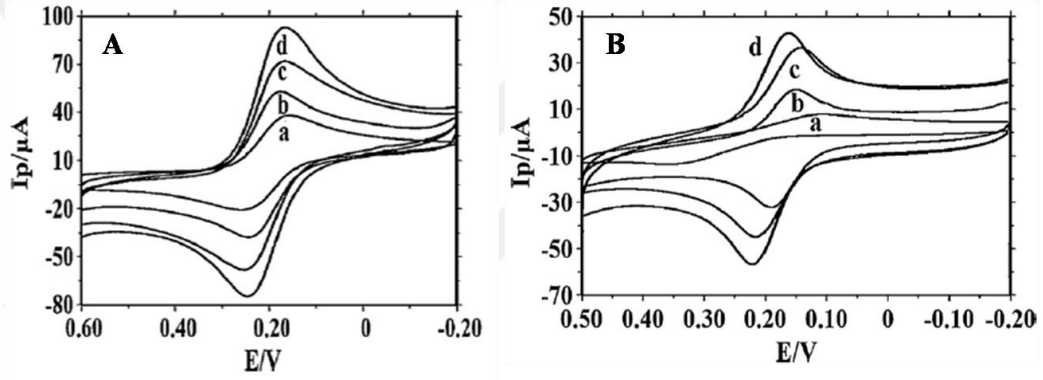
Şekil 2.34. PBS’de, a) rGO+MB, b) rGO+MB+anti-PSA, c) rGO+MB+anti-PSA+PSA ($1,0 \text{ ng mL}^{-1}$) modifiye GCE’nin dönüşümlü voltamogramları (Mao *et al.* 2012).

*Tarama hızı: $0,1 \text{ Vs}^{-1}$

Sun ve grubu tarafından, karbon iyonik sıvı temelli elektrot (Carbon Ionic Liquid Electrode: CILE) hazırlanmış ve bu elektrot poli(MB) ile fonksiyonelleştirilmiş rGO kompozit filmi ile modifiye edilerek dopaminin (DA) tayini çalışılmıştır. GO dispersiyonu ile MB çözeltisi karıştırılıp sonike edilerek MB ile fonksiyonelleştirilmiş GO (MB-GO) çözeltisi hazırlanmıştır. CILE bu MB-GO çözeltisine batırılarak -1400 mV ile 200 mV arasında 20 çevrim sonucu poli(MB)-rGO/CILE modifiye elektrotu elde edilmiştir.

Farklı modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışları, Şekil 2.35.A’daki $1,0 \text{ mM K}_3\text{Fe(CN)}_6$ ve $0,5 \text{ mM KCl}$ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramda gösterilmiştir. Şekil 2.35.A’daki CILE’ye ait voltamogramda (a eğrisi), elektrot içerisinde yüksek iletken iyonik sıvı bulunduğu için, ΔE_p değeri 103 mV olan bir çift iyi tanımlı redoks piki gözlenmiştir. Poli(MB)-CILE’de (b eğrisi), redoks pik

akımının bir miktar arttığı ve ΔE_p değerinin 65 mV'a düştüğü belirtilmiştir. Sonuç olarak, poli(MB) filminin iletken olduğu ve elektrot reaksiyon dönüşümünü kolaylaştırdığı ifade edilmiştir. rGO'nun CILE üzerine depozisyonundan sonra (c eğrisi), redoks pik akımı ve ΔE_p değeri (88 mV) artmış ve bu artışın, elektrot yüzeyinde rGO film oluşumundan dolayısıyla elektriksel iletkenliğin ve hızlı elektron transfer oranının artmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Poli(MB)-rGO/CILE için alınan voltamogramda (d eğrisi), redoks pik akımının biraz daha arttığı ve ΔE_p değerinin 78 mV'a düştüğü gözlenmiş ve bu etkiyi rGO ve poli(MB) içeren yeni iletken kompozit filmin oluşturduğu ifade edilmiştir.

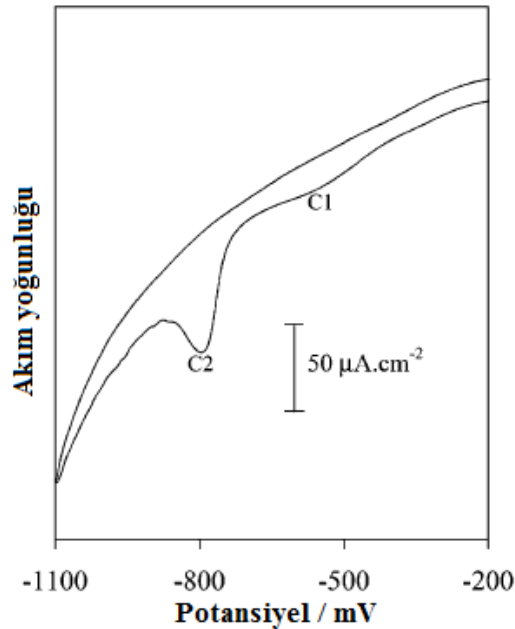


Şekil 2.35. A) a) CILE, b) poli(MB)/CILE, c) rGO/CILE ve d) poli(MB)-rGO/CILE elektrotlarının, 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 0,5 M KCl çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları. B) PBS'de (pH:6,0), 0,2 mM DA'nın, a) CILE, b) poli(MB)/CILE, c) rGO/CILE ve d) poli(MB)-rGO/CILE üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar (Sun *et al.* 2012).

Farklı modifiye elektrotların 0,2 mM DA'ya karşı elektrokimyasal davranışları Şekil 2.35.B'de verilmiştir. CILE'ye ait voltamogramda (a eğrisi), küçük, simetrik olmayan bir redoks pik çifti; poli(MB)/CILE'de (b eğrisi), elektrot yüzeyindeki poli(MB)'nin iletken bir film oluşturması sonucu iyi tanımlı bir pik çifti gözlenmiştir. poli(MB)'nin katalitik özelliklerinden dolayı, modifiye elektrot üzerinde DA'nın elektrokimyasal reaksiyonunun kolay bir şekilde gerçekleştiği yorumu yapılmıştır. rGO/CILE'de (c eğrisi) elektrot yüzeyindeki rGO filminin elektrokatalitik aktivitesinden dolayı redoks pik akımının arttığı belirtilmiştir. Poli(MB)-RGO/CILE'de (d eğrisi) ise akım artışıyla beraber iyi tanımlı bir çift pik akımı gözlenmiştir (Şekil 2.35.B).

CILE üzerindeki poli(MB)-rGO kompozit filmi elektron transfer oranını artırarak, DA'ya karşı en iyi elektrokimyasal cevabın alınmasını sağladığı gözlenmiştir. rGO'nun yüksek hidrofobik yüzeyi ve π -konjuge yapısı, poli(MB) ile π - π elektronik ve hidrofobik etkileşime girmesini sağlamış ve bu kompozit ile DA moleküllerinin benzen halkası üzerinden yine π - π etkileşimi sonucu kolay bir elektron transferinin gerçekleştiği belirtilmiştir (Sun *et al.* 2012).

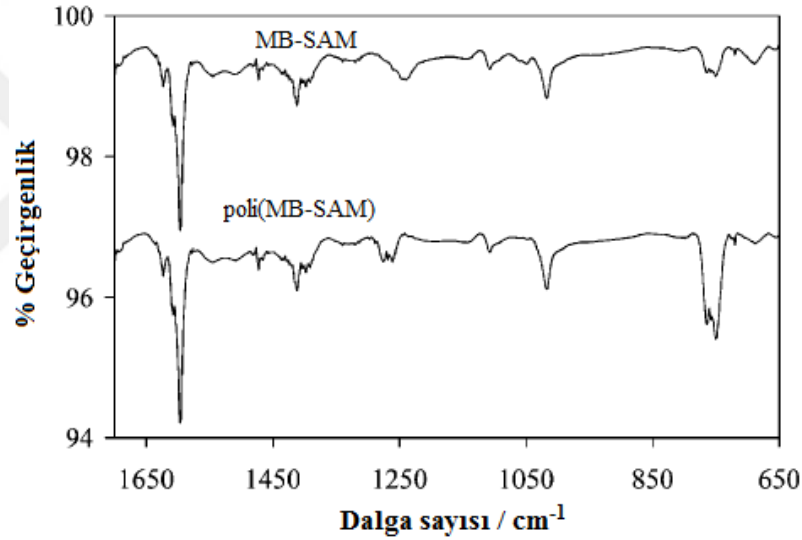
Alanyalıoğlu ve Dağcı tarafından, Au elektrot üzerinde kendi kendine biriken tek tabakalar (SAMs) yöntemiyle hazırlanan MB'nin elektrokimyasal davranışı ve elektropolimerizasyonu üzerine çalışılmıştır. Au(111) elektrotun 1,0 mM MB çözeltisinde 96 saat bekletilmesiyle hazırlanan MB-SAM/Au(111)'e ait dönüşümlü voltamogramda (Şekil 2.36), -350 mV (C1) ve -805 mV (C2) potansiyellerinde iki pik gözlenmiştir. C1 pikinin, Au(111) üzerinde MB-SAM'in indirgenmesi sonucu indirgenmiş (löko) MB (LMB) oluşumuna, C2 pikinin ise MB-SAM'in ve LMB'nin desorpsiyonuna karşılık geldiği belirtilmiştir (Dağcı *et al.* 2010).



Şekil 2.36. 0,1 M KOH çözeltisinde MB-SAM/Au(111) elektrotun dönüşümlü voltamogramı (Dağcı *et al.* 2010).

*MB-SAM, çözeltide 96 saat daldırma süresi ile hazırlanmıştır, tarama hızı: 50 mVs⁻¹.

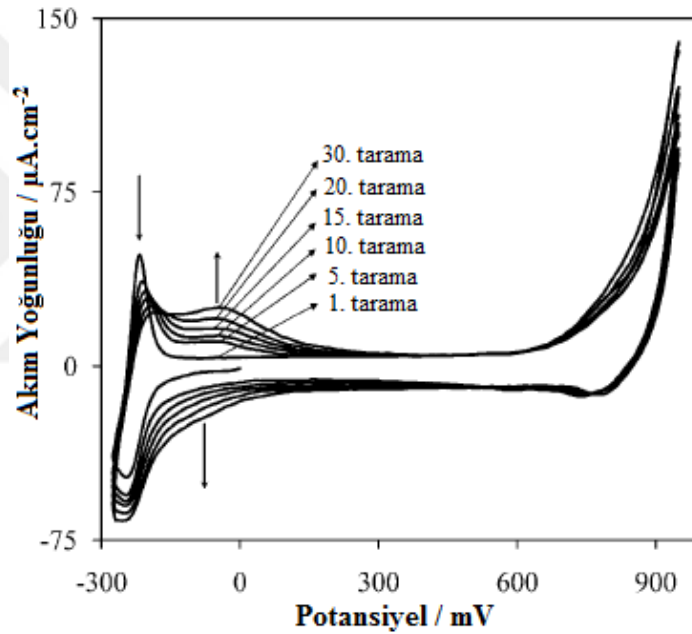
Au folyo elektrot üzerinde, MB-SAM'in ve poli(MB-SAM)'in ATR-FTIR spektrumunda (Şekil 2.37), 1600 cm^{-1} 'de fenil halkasına ait C-C gerilme piki ve 1410 cm^{-1} 'de asimetrik C-N gerilme piki her iki yapı için de gözlenmiştir. MB-SAM'in ve poli(MB-SAM) spektrumları karşılaştırıldığında, polimer spektrumunda 1267 cm^{-1} 'deki alkil C-N gerilme pikinin daha şiddetli olduğu ve monomer spektrumunda 1045 cm^{-1} 'deki C-H titreşim pikinin polimer spektrumunda gözlenmediği belirlenmiştir. Buna göre MB'nin yüzey-sınırlı elektropolimerizasyonunun, tersiyer amindeki azot atomunun fenotiyazin halkasındaki karbon atomuna bağlanmasıyla gerçekleştiği yorumu yapılmıştır (Dağcı *et al.* 2010).



Şekil 2.37. Au folyo elektrot üzerinde, MB- SAM'in ve poli(MB- SAM)'in ATR-FTIR spektrumu (Dağcı *et al.* 2010).

Alanyalıoğlu ve grubu tarafından, MB'nin elektropolimerizasyon mekanizması ve poli(MB) hazırlama potansiyelinin poli(MB) film yapısı üzerine etkisi incelenmiştir. Potansiyodinamik (dönüşümlü voltametri) ve potansiyostatik (sabit potansiyel) teknikler uygulanarak hazırlanan poli(MB) filminin çekirdekleşme ve büyüme mekanizmaları STM, AFM ve UV-görünür bölge absorpsiyon teknikleri ile karakterize edilmiştir. 0,1 mM MB içeren 0,1 M borat tampon çözeltisinde (pH:9,0), polikristal Au elektrot üzerinde MB'nin elektropolimerizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramda (Şekil 2.38), negatif yönde taramaya başlandığında -235 mV 'ta bir katodik pik, pozitif yönde tarama

yapıldığında ise -220 mV'ta bir oksidasyon piki gözlenmiştir. Bu pik çiftinin sırasıyla MB monomerlerinin indirgenme ve yükseltgenmesine karşılık geldiği belirtilmiştir. Daha pozitif potansiyellerdeki taramada (800 mV), akım yoğunluğunun arttığı ve MB monomerlerinin radikalik katyonlarının oluşması sonucu elektropolimerizasyonun gerçekleştiği ifade edilmiştir. Tarama sayısı ile -220 mV'taki anodik pik akımının azaldığı ve yaklaşık -50 mV'ta ilk taramadan sonra yeni bir anodik pik oluştuğu gözlenmiştir. Bu pikin tarama sayısı ile arttığı, dolayısıyla elektrot yüzeyinde poli(MB) oluşumunun gerçekleştiği yorumu yapılmıştır.



Şekil 2.38. 0,1 mM MB içeren 0,1 M borat tampon çözeltisinde (pH:9,0), polikristal Au elektrot üzerinde MB'nin elektropolimerizasyonuna ait dönüşümlü voltamogram (Kaplan *et al.* 2010).

*Hücre sıcaklığı: 30°C , tarama hızı: 50 mVs^{-1} .

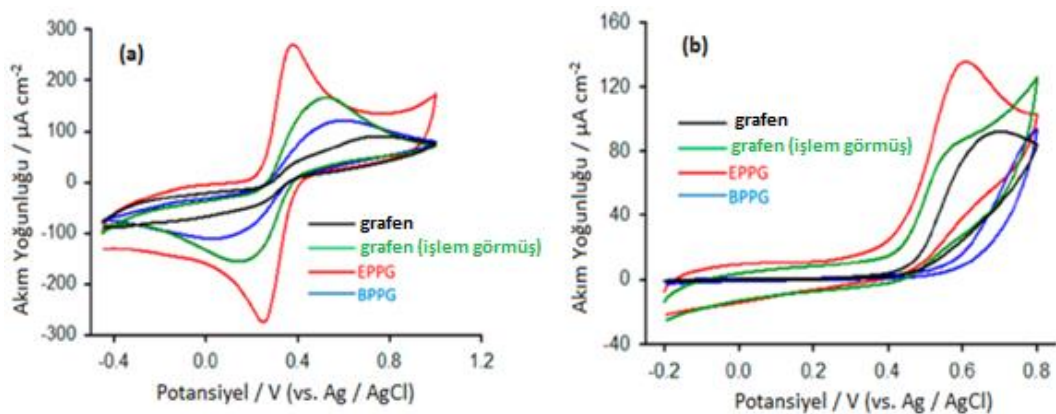
Potansiyostatik ve morfolojik çalışmalar sonucu, poli(MB)'nin rastgele adsorpsiyon ile kademeli tabaka-tabaka çekirdekleşme ve büyüme mekanizmasıyla oluştuğu, bununla beraber 900 ve 950 mV potansiyellerin poli(MB) filmi hazırlamada en iyi üst potansiyeller olduğu belirlenmiştir (Kaplan *et al.* 2010).

İnsan hücresinde bulunan NADH, vücutta gerçekleşen birçok metabolik reaksiyonda yer alan önemli bir koenzimdir. Bundan dolayı NADH'ın analizi üzerine bilim insanları

tarafından birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. NADH analizleri, genellikle kompozit ve modifiye elektrotlar ile elektrokimyasal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bundan sonraki literatür araştırmasında NADH'ın elektrokimyasal tayini üzerine yapılan bazı çalışmalar hakkında bilgi verilecektir.

Keeley ve grubu tarafından, çok tabakalı grafen filmleri hazırlanarak karakterize edilmiş ve bu filmler ile elektrokimyasal sensör çalışması yapılmıştır. Grafen filmleri, CVD ile nikel üzerinde büyütüldükten sonra PET üzerine transfer edilmiş ve elektron transfer özelliklerini iyileştirmek için oksijen plazması ile muamele edilmiştir. Kontrol deneyleri, ticari olarak alınan kenar-düzlemli ve bazal (temel)-düzlemli pirolitik grafit (EPPG ve BPPG) elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen filmlerin, DA, ürik asit, askorbik asit (AA) ve NADH gibi maddeler üzerindeki elektrokimyasal algılama özellikleri incelenmiştir.

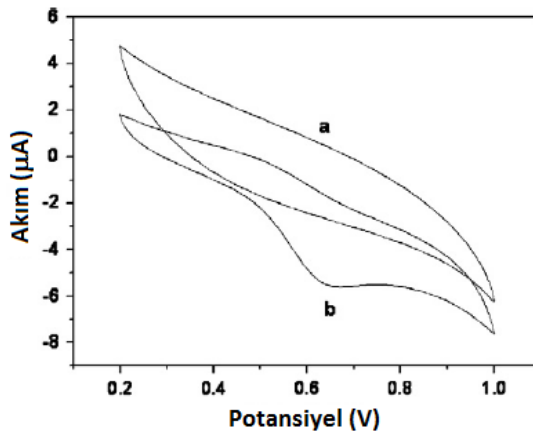
1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ve 1,0 M KCl çözeltisindeki grafen filmlerinin, EPPG, BPPG'nin dönüşümlü voltamogramında (Şekil 2.39.a), grafen filmin zayıf bir kinetik gösterirken işlem görmüş (oksijen plazma muamelesi) grafenin bir pik ayrımı gösterdiği belirtilmiştir. Oksijen muamelesinin, grafen yüzeyinde kusurlar ve kenar-düzlem bölümleri oluşturduğu, dolayısıyla redoks kinetiğini geliştirdiği yorumu yapılmıştır.



Şekil 2.39. Grafen filmlerinin, EPPG, BPPG'nin, a) 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ve 1,0 M KCl çözeltisindeki, b) 1,0 mM NADH içeren 0,1 M PBS'deki dönüşümlü voltamogramları (Keeley et al. 2014).

Şekil 2.39.b’de NADH’ın oksidasyonu için algılama çalışmasına ait voltamogram verilmiştir. Oksijen muamelesi görmüş grafen için NADH’ın oksidasyonundaki pik akımının yüksek ve dedeksiyon potansiyelinin düşük olduğu gözlenmiştir. NADH oksidasyonunda olduğu gibi diğer maddelerin belirlenmesi için de verilen cevapların, oksijen muamelesi görmüş grafende daha iyi olduğu belirtilmiştir. Bununla beraber işlem görmüş grafenin analit dedeksiyonunda; düşük maliyet, kolay üretim ve kullanım gibi özellikleriyle EPPG’ye alternatif olacağı ifade edilmiştir (Keeley *et al.* 2014).

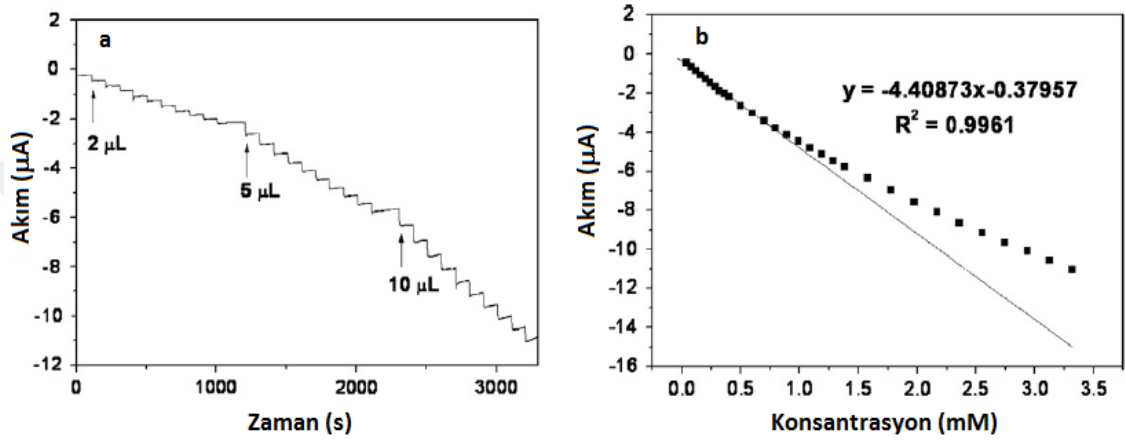
Liu ve grubu tarafından, PtNPs içeren iğ benzeri polipirol oyuk nanokapsülleri (PtNPs/PPy kompozit oyuk nanoiğler) hazırlanarak GCE modifiye edilmiş ve bu modifiye elektrot ile NADH’ın katalitik oksidasyonu çalışılmıştır. PtNPs/PPy kompozit oyuk nanoiğler ile modifiye GCE’nin NADH içermeyen PBS’deki dönüşümlü voltamogramında (Şekil 2.40.a) pik gözlenmezken NADH konsantrasyonu 1,0 mM olduğunda (Şekil 2.40.b), 650 mV’ta bir pik gözlenmiş ve bu pikin NADH’ın, modifiye GCE üzerindeki elektrokatalitik oksidasyonuna karşılık geldiği belirtilmiştir.



Şekil 2.40. PtNPs/PPy kompozit oyuk nanoiğler ile modifiye GCE’nin, a) 0 mM NADH, b) 1,0 mM NADH içeren PBS’deki dönüşümlü voltamogramı
Tarama hızı: 50 mV s⁻¹ (Mao *et al.* 2011).

PtNPs/PPy kompozit oyuk nanoiğler modifiye GCE’nin, karıştırılan çözeltiye NADH eklenmesiyle verdiği amperometrik cevabı Şekil 2.41.a’da verilmiştir. Sabit konsantrasyonda yapılan eklemelerin akımı orantılı olarak artırdığı, ekleme (100 mM NADH) 5 µL’den 10 µL’ye değiştirildiğinde akımda ani bir artış olduğu gözlenmiştir.

Şekil 2.41.b'deki kalibrasyon eğrisinden, doğrusal çalışma aralığı 0,004-0,8 mM, duyarlılık 4,41 $\mu\text{A}/\text{mM}$ ve dedeksiyon limiti 0,7 μM ($S/N=3$) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, PtNPs/PPy kompozit oyuk nanoıglerin, NADH'nin elektrokatalitik oksidasyonu için iyi bir elektrot materyali olabileceği yorumu yapılmıştır (Mao *et al.* 2011).

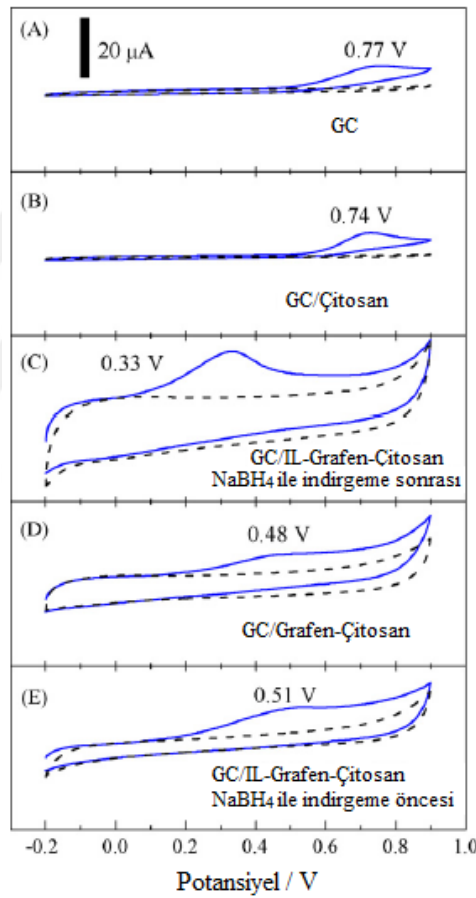


Şekil 2.41. a) Karıştırılan 5 mL PBS içerisine, 2, 5 ve 10 μL 100 mM NADH eklemesiyle, PtNPs/PPy kompozit oyuk nanoıgler ile modifiye GCE'nin, 650 mV'ta verdiği amperometrik cevap. b) Akıma karşı NADH'nin kalibrasyon eğrisi (Mao *et al.* 2011)

Niu ve grubu tarafından, iyonik sıvı ile işlevselleştirilen rGO (IL-rGO) kullanılarak GCE modifiye edilmiş ve bu modifiye elektrot ile NADH tayini üzerine çalışılmıştır. NADH'nin oksidasyonu için çıplak ve modifiye elektrotların dönüşümlü voltamogramı Şekil 2.42'de verilmiştir. NADH'nin oksidasyonu için, çıplak GCE'de (Şekil 2.42.A), 770 mV'ta geniş bir pik, kitosan modifiye GCE'de (Şekil 2.42.B) ise 740 mV'ta bir pik gözlenmiştir. NADH'nin oksidasyon piki IL-rGO/kitosan (NaBH_4 ile indirgeme sonrası) modifiye GCE'de (Şekil 2.42.C) 330 mV gibi düşük bir potansiyelde yüksek akım sinyali ile gözlenmiştir.

Diğer elektrotlara kıyasla, IL-rGO/kitosan (NaBH_4 ile indirgeme sonrası) modifiye GCE üzerinde elde edilen pik akımının iki kat daha fazla olması ve pik potansiyelinin yaklaşık 440 mV negatif yönde kayması, IL-rGO'nun NADH'nin oksidasyonunu büyük ölçüde kolaylaştırdığının göstergesi olarak belirtilmiştir. rGO'nun, IL'nın ve NaBH_4 ile

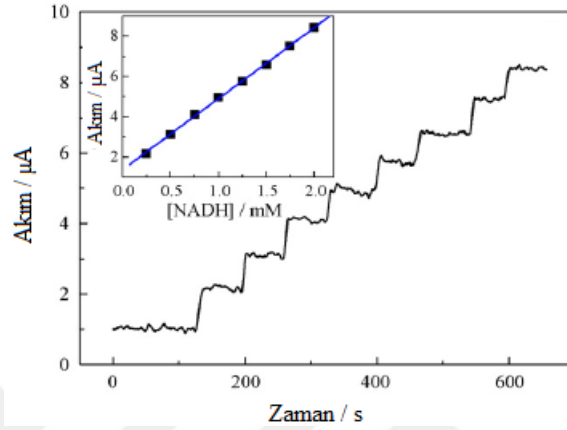
indirgemenin NADH'ın oksidasyonu üzerine etkisi incelenmiş ve rGO varlığının NADH'ın oksidasyon potansiyelini düşürdüğü (Şekil 2.42.C ve D), IL korumasının da NADH'a karşı daha iyi bir elektrokatalitik oksidasyon sağladığı (Şekil 2.42.B ve D) gözlenmiştir. NaBH₄ ile indirgemenin ise rGO'ya daha iyi bir elektronik konjugasyon sağladığı, dolayısıyla indirgeme sonrası NADH'ın oksidasyonu için elektron transferinin kolaylaştığı (Şekil 2.42.C ve E) belirtilmiştir (Shan *et al.* 2010).



Şekil 2.42. 1 mM NADH içeren PBS (pH:7,4) çözeltisindeki, A) çıplak GCE ve B) kitosan, C) IL-rGO/kitosan (NaBH₄ ile indirgeme sonrası), D) rGO/kitosan, E) IL-rGO/kitosan (NaBH₄ ile indirgeme öncesi) modifiye GCE'nin dönüşümlü voltamogramları (Shan *et al.* 2010).

Şekil 2.43'de, PBS çözeltisine 0,25 mM konsantrasyonunda NADH eklenmesiyle, IL-rGO/kitosan modifiye GCE için alınan akım zaman grafiğinde, her NADH eklenmesi sonrasında anodik akımın arttığı ve 10 s içinde sabitlendiği gözlenmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrisinden, doğrusal çalışma aralığı 0,25 mM-2,0 mM ve duyarlılık 37,43

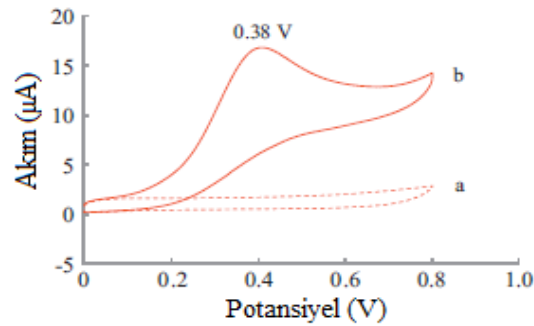
$\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, IL-rGO temelli sensörün, NADH'nin elektrokatalitik oksidasyonu için iyi bir analitik performans sergilediği yorumu yapılmıştır (Shan *et al.* 2010).



Şekil 2.43. 0,05 M PBS'ye, (pH:7,4) 0,25 mM konsantrasyonunda NADH eklenmesiyle, IL-rGO/kitosan modifiye GCE'nin 450 mV'ta verdiği amperometrik akım cevabı (Shan *et al.* 2010).

*İçteki grafik: Akıma karşı [NADH] kalibrasyon eğrisi

Wu ve grubu tarafından, erGO ile IL katkılanmış ekran-baskılı elektrot (Screen Printed Electrode: SPE) modifiye edilmiş ve bu elektrotun H_2O_2 ve NADH için elektrokimyasal sensör olarak kullanımı çalışılmıştır. Şekil 2.44.a'da, NADH içermeyen çözeltide alınan rGO/IL-SPE'nin dönüşümlü voltamogramında herhangi bir pik gözlenmezken, 1,0 mM NADH içeren çözeltide (Şekil 2.44.b) 380 mV'ta anodik pik akımı gözlenmiştir.



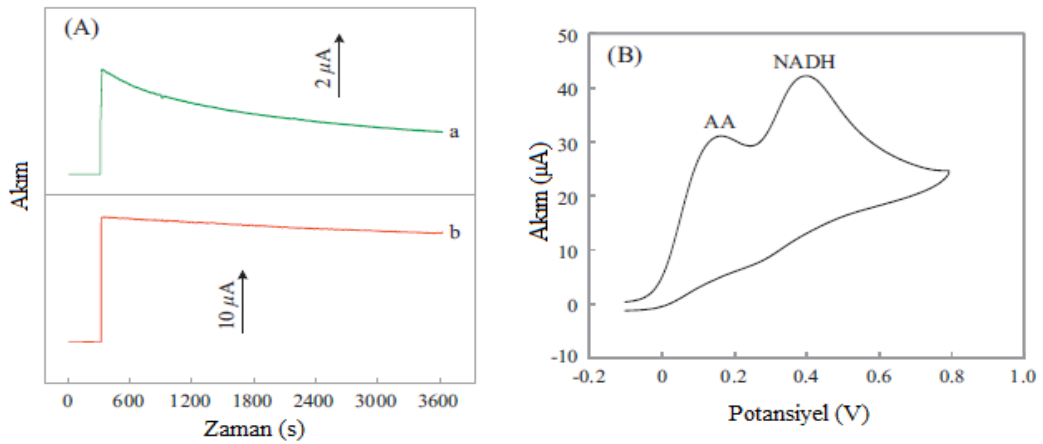
Şekil 2.44. 0,1 M PBS (pH:7,0) içerisinde, 1,0 mM NADH a) yokluğunda ve b) varlığında, rGO/IL-SPE'nin dönüşümlü voltamogramı (Ping *et al.* 2011)

*Tarama hızı: 50mVs^{-1}

NADH'in oksidasyonuna karşılık gelen bu pik akımının yüksek olduğu, pik potansiyelinin ise literatürde CNT ve AuNPs ile modifiye edilen elektrotların NADH oksidasyonu için gösterdiği pik potansiyellerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Şekil 2.45.A'da, 1,0 mM NADH'a karşı 60 dakikalık zaman periyodunda çıplak GCE ve rGO/IL-SPE'nin verdiği amperometrik cevap gösterilmiştir. 60 dakika sonrasında GCE'nin, akım değerindeki %55'lik düşüş ile zayıf bir yüzey anti-zehirlenme özelliği sergilediği (Şekil 2.45.A.a) belirtilmiştir. Aynı koşullarda rGO/IL-SPE'nin akım değerindeki düşüşün %10 olduğu (Şekil 2.45.A.b), dolayısıyla rGO/IL-SPE'nin NADH oksidasyonunda pasifleştirme etkisini minimize ettiği ifade edilmiştir.

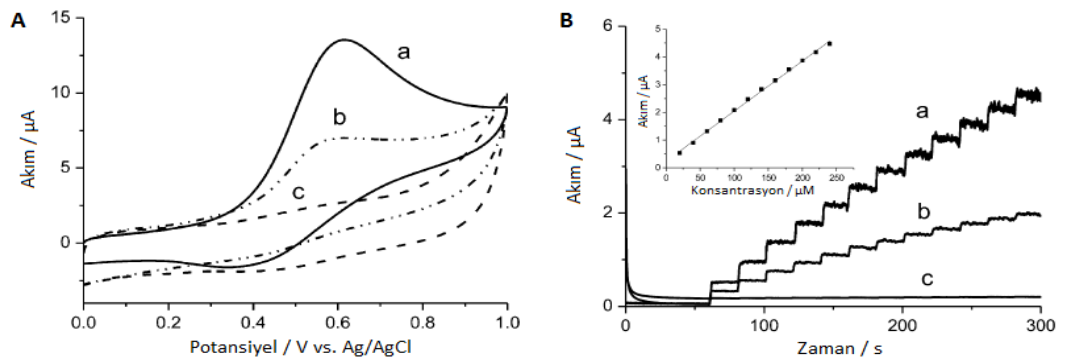
AA ile NADH'in nerdeyse aynı potansiyellerde yükseltgenmesi, NADH tayininde AA'nın girişim yapmasına neden olmaktadır. Şekil 2.45.B'deki aynı konsantrasyonda AA ve NADH içeren PBS içerisinde alınmış rGO/IL-SPE'nin dönüşümlü voltamogramında, AA ve NADH'in oksidasyonuna ait iki iyi tanımlı voltametrik pik gözlenmiştir. AA ve NADH'in oksidasyonuna ait pik ayrımının ~220 mV olduğu ve bu değer iki pikin ayrılması için oldukça büyük olduğu belirtilmiştir. Böylece NADH tayininin, AA varlığında girişim olmaksızın rGO/IL-SPE ile gerçekleştirilebileceği yorumu yapılmıştır (Ping *et al.* 2011).



Şekil 2.45. A) a) Çıplak GCE ve b) rGO/IL-SPE'nin, 600 mV'ta, PBS'deki 1,0 mM NADH'a karşı verdiği kararlılık cevabı, B) 2,0 mM AA ve 2,0 mM NADH içeren 0,1 M PBS içerisinde rGO/IL-SPE'nin dönüşümlü voltamogramı (Ping *et al.* 2011).

Fan ve grubu tarafından, TiO_2/rGO alttaşı üzerine AuNPs depozit edilerek hazırlanan Au- TiO_2/rGO nanokompozit ile GCE modifiye edilmiş ve bu elektrot ile NADH ve H_2O_2 tayini çalışılmıştır. Şekil 2.46.A'daki 5,0 mM NADH içeren çözeltide farklı modifiye elektrotların dönüşümlü voltamogramında, TiO_2/rGO 'nun NADH'a karşı aktif olmamasından dolayı bir redoks piki gözlenmediği (Şekil 2.46.A.c) belirtilmiştir. Au- TiO_2/rGO modifiye elektrot 610 mV'ta iyi tanımlı anodik pik gözlenmiştir (Şekil 2.46.A.a) ve AuNPs destekli TiO_2/rGO 'nun NADH'ın oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivite gösterdiği ifade edilmiştir. Au/rGO modifiye elektrot da NADH'ın oksidasyonuna ait anodik pik akımı verdiği (Şekil 2.46.A.b) ancak bu pikin Au- TiO_2/rGO modifiye elektrota kıyasla daha düşük olduğu gözlenmiştir.

400 mV sabit potansiyelde karıştırılan çözeltiye, ardı ardına 10 μM NADH eklenmesiyle modifiye elektrotlar için elde edilen akım-zaman eğrilerinde, Au- TiO_2/rGO modifiye elektrotun verdiği amperometrik cevapta akımın arttığı ve 2 s içinde sabitlendiği belirlenmiştir (Şekil 2.46.B). Elde edilen kalibrasyon eğrisinden, doğrusal çalışma aralığı 10-240 μM , duyarlılık 228,7 $\mu\text{A}\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ve dedeksiyon limiti 0,2 μM (S/N=3) olarak hesaplanmıştır. Bununla beraber TiO_2/rGO modifiye elektrotun NADH'ın konsantrasyon değişimine cevap vermediği, Au/rGO modifiye elektrotun ise düşük amperometrik cevap sergilediği gözlenmiştir (Fan *et al.* 2012).



Şekil 2.46. A) 5,0 mM NADH içeren 0,1 M PBS'de (pH:7,4), a) Au- TiO_2/rGO , b) Au/rGO ve c) TiO_2/rGO modifiye elektrotların dönüşümlü voltamogramı. B) 400 mV sabit potansiyelde karıştırılan 0,1 M PBS (pH:7,4) içerisine, ardı ardına 10 μM NADH eklenmesiyle, a) Au- TiO_2/rGO , b) Au/rGO ve c) TiO_2/rGO modifiye elektrotlar için akım zaman eğrileri (Fan *et al.* 2012).

*İçteki grafik: Au- TiO_2/rGO modifiye elektrot üzerindeki akıma karşı [NADH] kalibrasyon eğrisi.

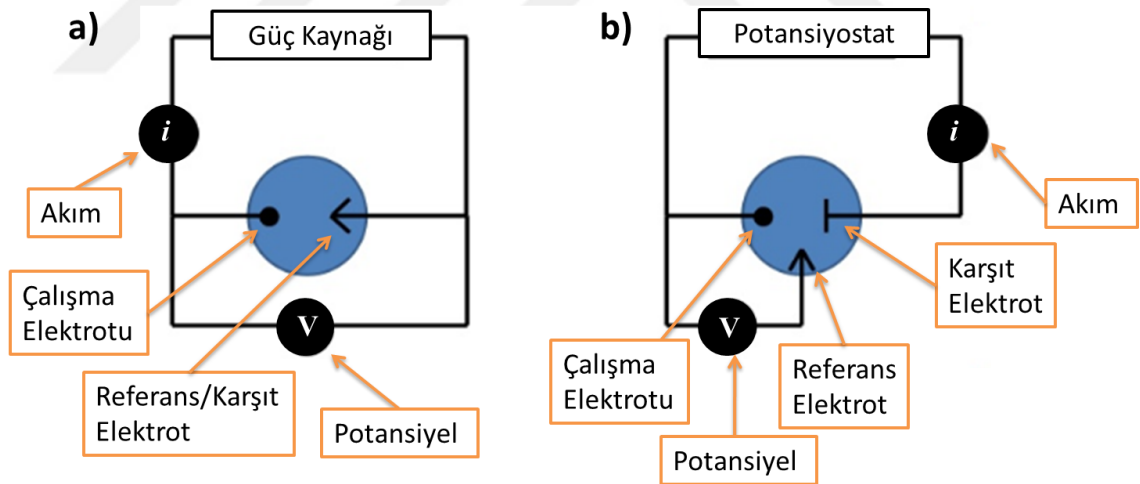
*Tarama hızı: 50 mV s⁻¹

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrik akımı yardımı ile kimyasal dönüşümlerin sağlandığı elektron alışverişine dayanan işlemlerdir. Elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştirebilmek için elektrokimyasal hücre, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre gibi materyaller gerekmektedir. Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. a) İki elektrotlu, b) üç elektrotlu hücreler (Bard 2001)

İki elektrotlu sistemler, çalışma elektrotuyla karşıt elektrottan oluşur. İki elektrot arasına uygulanan potansiyel, yüksek empedanslı elektronik voltametre ile akım ise bir ampermetre ya da galvanometreyle ölçülür. Bu sistem ancak düşük dirençli çözeltilerde çalışır. Bir hücrede yük hareketine karşı gösterilen dirençten kaynaklanan potansiyel düşüşü; ohmik potansiyel düşüşü (IR) olarak da bilinir.

Yüksek dirençli ortamda IR düşüşü önemli düzeye çıkacağından işlev göremezler, bu yüzden IR düşmesinin büyüklüğü ile sınırlıdır.

Günümüzde IR potansiyel düşmesinden kaynaklanan sıkıntılardan kurtulmak için üç elektrotlu sistemler kullanılmaktadır. Akım, çalışma elektrotuyla karşıt elektrot arasından geçer. Çalışma ve referans elektrotları arasındaki potansiyel farkı, sıfır akım altında saptanır. Üç elektrotlu hücrede referans elektrot IR düşüşünden kaynaklanan potansiyel kaybını sıfırlar ya da düzeltir. Diğer cihazlarda olduğu gibi burada da işlemsel yükselticiler (operational amplifier) kullanılır.

Elektrokimyasal çalışmalar; üç elektrotlu elektrokimyasal hücre içerisinde, elektroaktif bileşenlerin hava ile oksidasyonunu engellemek için elektrokimyasal çözeltiden inert argon gazı geçirildikten sonra gerçekleştirilmiştir.

3.1.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu sistemlerde; çalışma, karşıt ve referans olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır.

3.1.2.a. Referans elektrotlar

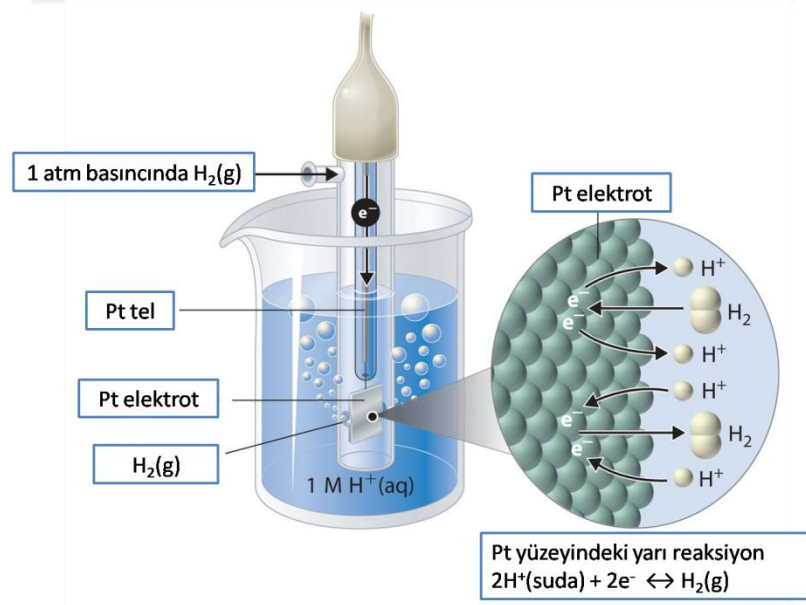
Elektrokimyasal işlemlerde elektrotlardan birinin, değeri bilinen sabit bir potansiyeli ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olması gerekir. Bu özellikleri taşıyan elektrotlar, referans elektrot olarak adlandırılmaktadır. Referans elektrot, potansiyelinin potansiyostat tarafından çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede referans olarak alındığı bir elektrottur. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar tüm voltametrik deneyler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir.

İçlerinden akım geçerken potansiyeli çok az değişen elektrotlara ideal polarize olmayan elektrot, potansiyeli akıma çok bağlı olan elektrotlara da ideal polarize elektrot denir. Elektrokimyasal ölçmelerde referans elektrot olarak, standart hidrojen referans elektrot (SHE), doymuş kalomel referans elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot kullanılır ve bu elektrotlar polarize olmaz.

Geleneksel olarak SHE'nin potansiyeli, standart sıcaklık ve basınçta (298 K, 105 Pa) sıfır volt olarak kabul edilir.



SHE, elektron aktarımını sağlayan, iletken ve üzerinde ince platin siyahı ile kaplanmış bir platin levhadan oluşur (Şekil 3.2). Bu levha üzerinden geçirilen H_2 gazının basıncı 1 atm ve levhanın daldırıldığı çözeltinin H^+ iyonu aktivitesi 1 birimdir.



Şekil 3.2. Standart hidrojen elektrot (Anonymous 2017e)

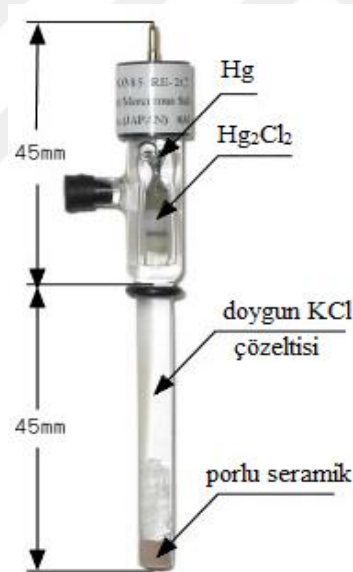
Potansiyel ölçümlerinde kullanılan SHE, temelde çok önemli olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlük

nedeniyle uygulamada pek kullanışlı değildir. Bu nedenle, SHE'nin yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır.

DKE, Hg_2Cl_2 ve metalik Hg'dan oluşturulmuş bir karışım ile KCl çözeltisinden oluşur (Şekil 3.3). Hazırlanışının kolaylığından dolayı en çok kullanılan referans elektrotlardan birisidir. DKE'nin yarı tepkimesi,



olup, 25°C'deki standart potansiyeli, $E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,244 \text{ V}$ 'tur.



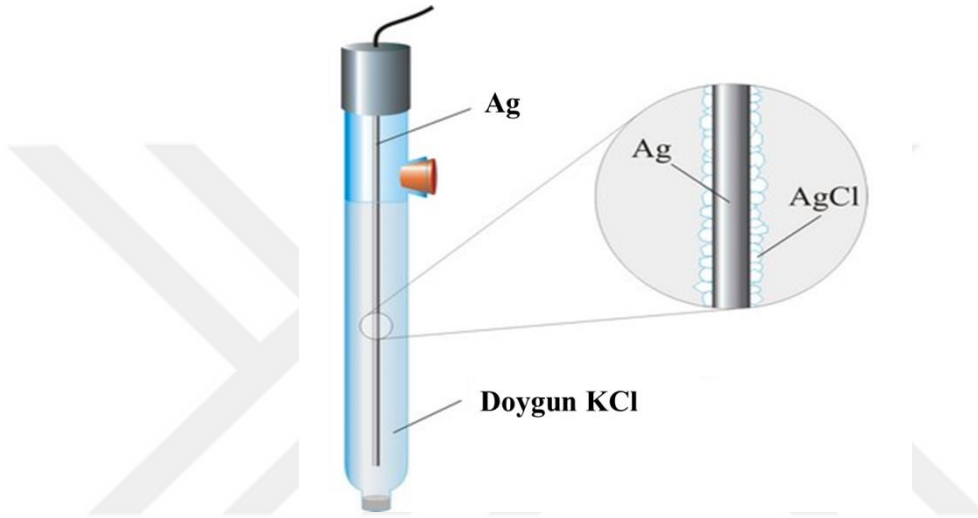
Şekil 3.3. Doygun kalomel elektrot (Anonymous 2017f)

Çok yaygın kullanılan ikinci bir referans elektrot Ag/AgCl referans elektrottur. Bu elektrot, elektrolitik yoldan AgCl ince tabakası ile kaplanan bir gümüş telin, hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilir (Şekil 3.4).

Ag/AgCl elektroduna ait yarı hücre tepkimesi,



şeklindedir ve elektrot potansiyeli, SHE'ye karşı 25°C'de 0,199 V'tur.



Şekil 3.4. Ag/AgCl referans elektrot (Anonymous 2017h)

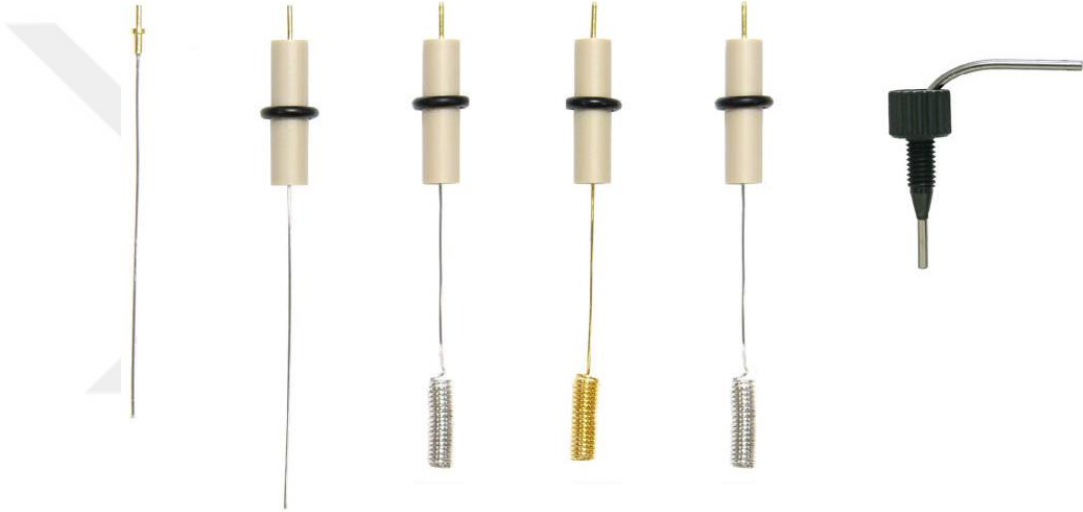
Sıcaklık ve potasyum klorürün molar konsantrasyonu, hem Ag/AgCl hem de doymuş kalomel referans elektrotun elektrot potansiyelini etkilemektedir. Kalomel elektrotlarla 60°C'nin üzerinde çalışılmazken, Ag/AgCl elektrotlarla çalışılabilir. Referans elektrotların potansiyeli zamanla kayabileceğinden dikkatli bir şekilde yaklaşık 3 M'lık KCl çözeltilerinde muhafaza edilmelidir. Gerek DKE, gerekse Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak ölçülen gerilimler, ölçülen değerden referans elektrotun gerilimi çıkartılmak suretiyle bulunabilir.

Elektrokimyasal çalışmalarda, laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve oldukça kullanışlı olan Ag/AgCl elektrot referans kullanıldı.

3.1.2.b. Karşıt elektrotlar

Karşıt elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler gibi inert materyaller kullanılmaktadır.

Çalışmalarda, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot (Şekil 3.5) kullanıldı.



Şekil 3.5. Platin tel karşıt elektrotlar (Anonymous 2017i)

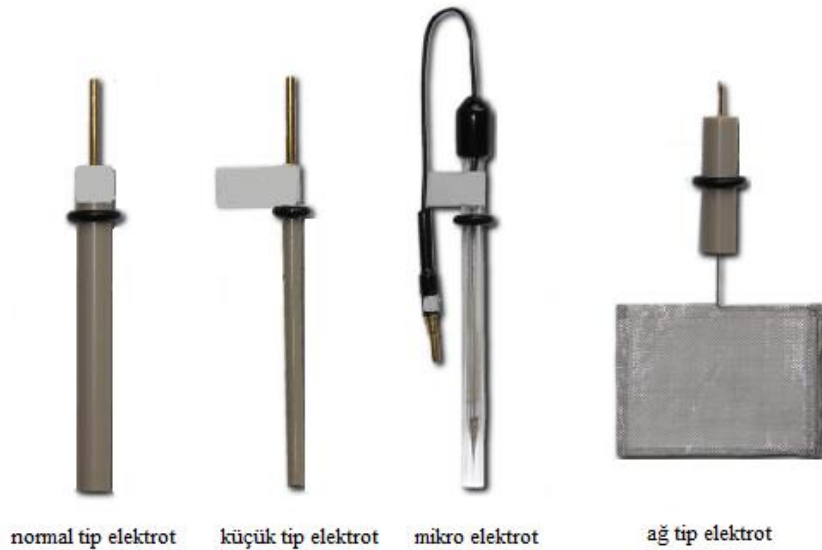
3.1.2.c. Çalışma elektrotları

Çalışma elektrotu, üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. Elektrokimyasal deneylerin birçoğu için, çalışma elektrotu altın, platin ve karbon gibi "inert" bir materyaldir. Bu durumlarda, çalışma elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzey görevi görür. Çalışma elektrotundaki elektron transferi nedeniyle oluşan elektriksel akım faradayik akım olarak tanımlanır. Çalışma elektrotundaki bu faradayik işlemlerde dengede olan karşı yöndeki elektron transferi karşıt elektrot tarafından sağlanır. Kısaca, karşıt elektrot devreyi tamamlamak için kullanılır.

Çalışma elektrotu referans elektrotun tersine kolayca polarize edilebilmeli, yani gerilimi değiştirilebilmelidir. Elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrotu redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot olarak, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği anot olarak görev yapmaktadır.

Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir. Bundan dolayı elektrot materyali seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak civa, karbon, gümüş, platin, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak da platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılır. Katot olarak kullanılan metaller, elektrolitik oksidasyon esnasında kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılamazlar.

Elektrotlar, boyutlarına göre üç farklı grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, yarıçapları 3 cm^2 olan makroelektrotlar, 1 cm^2 civarında olan mikroelektrotlar ve $20 \text{ }\mu\text{m}$ 'den küçük olan kritik boyuta sahip ultramikroelektrotlardır. Elektrot yüzey alanı; reaksiyon süresinin daha kısa olabilmesi için preparatif elektrolizde büyük, polarizasyonu sağlamak için de voltametrik çalışmalarda küçük tutulmalıdır.



Şekil 3.6. Farklı tipteki çalışma elektrotları (Anonymous 2017f)

Au(111) elektrotun hazırlanışı

Yaklaşık olarak 1,0 mm çapında polikristal altın tel (%99,999 saflıkta) pirana çözeltisi (3:1 derişik H_2SO_4 : % 30 H_2O_2) ile temizlendikten sonra, ucu H_2 alevinde eritilip damla formu oluşturuldu. Eritilip soğutulan damla üzerinde yaklaşık 1000-500 μm çaplarında birkaç eliptik (111) yüzeyleri elde edildi (Clavilier *et al.* 1980). Bu yüzeyler morfolojik incelemeler için referans yüzeyler olarak kullanılabilir.

Grafen esaslı müstakil kağıt elektrotların hazırlanması:

Grafen esaslı kağıt elektrotlar, esneklik, geniş elektroaktif yüzey, katkılanabilme, istenilen kalınlıkta hazırlanabilme, iki yüzünün kullanımıyla daha fazla akım yoğunluğu sağlama gibi özellikleriyle geleneksel elektrotlara kıyasla avantaj sağlamaktadır. Grafen esaslı kağıt elektrotların en önemli avantajı, yüksek esneklik özelliğine sahip olmalarıdır. Bununla beraber hafif ve ince yapıda olmaları, bu elektrotların geleneksel elektrotlara kıyasla daha popüler olmasını sağlamaktadır. Esneklik, hafiflik ve incelik gibi yapısal özellikleriyle grafen esaslı kağıt elektrotlar; istenilen şekilde katlanabilir, istenilen boyutlarda kesilebilir ve yine istenilen bir kalıp ile şekil verilebilir ki geleneksel elektrotlar için bu gibi durumların söz konusu olması zordur. Katkılanabilme özelliği de grafen esaslı kağıt elektrotları, geleneksel elektrotlara kıyasla öne çıkarmaktadır. Hazırlanma sırasında, amaca uygun olarak nanopartikül, metal oksit, polimer vb. yapıların grafen esaslı elektrotlara katkılanmasıyla, bu elektrotların mevcut özellikleri daha da geliştirilebilir. Dolayısıyla süperkapasitör, batarya ve sensör uygulamalarının yanısıra taşınabilir elektronik eşyalarda, hafif materyal gerektiren araçlarda, modüler uygulamalarda grafen esaslı elektrotların kullanımı tercih edilmektedir. Bununla beraber yüksek elektriksel iletkenlik, mekanik dayanıklılık, kimyasal ve termal kararlılığa sahip grafen esaslı kağıt elektrotların kullanım alanları gün geçtikçe çeşitlenmektedir.

Grafen esaslı kağıt elektrotların hazırlanmasına ait literatürde farklı yöntemler bulunmasına karşın vakum filtrasyon yöntemi, sahip olduğu özellikleriyle öne

çıkmaktadır. Bu özellikler arasında, hızlı uygulama, kolay üretim, yüksek tekrarlanabilirlik, homojen elektrot oluşumu ve düşük maliyet sayılabilir.

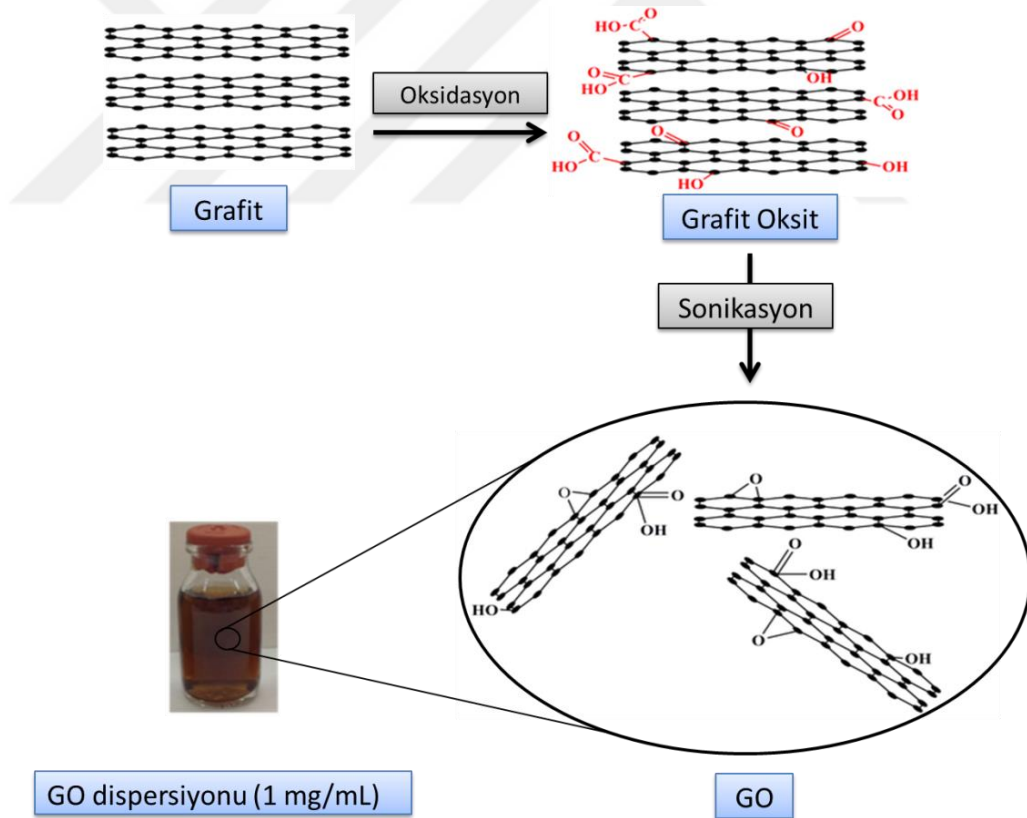
Grafen esaslı kağıt elektrotların hazırlanmasında başlangıç materyal su içinde dağılmış GO tabakalarını içeren GO süspansiyonudur. Vakum filtrasyon işleminde, vakum etkisiyle süspansiyon içerisinde bulunan GO tabakalarının üst üste gelmesi ve düzgün bir şekilde istiflenmesi sağlanır. Elde edilen GO kağıt, başlangıç malzemesi gibi yalıtkandır. GO kağıdı iletken hale getirmek için kimyasal, termal veya elektrokimyasal gibi çeşitli indirgeme yöntemleri kullanılır ve böylece rGO iletken elektrot elde edilir.

GO sentezi: GO, literatürde modifiye Hummers metodu (Hummers and Offeman 1958) olarak bilinen kimyasal yöntem ile sentezlendi. Modifiye Hummers yönteminde grafit tozundan çıkılarak ilk olarak grafitin ön oksidasyonu, bir gece bekletme işleminden sonra ise ikinci oksidasyonu gerçekleştirildi.

i. GO sentezi için ön oksidasyon işlemi: GO'nun ön oksidasyon işleminde, ilk olarak 12,5 mL derişik H_2SO_4 $90^\circ C$ 'ye kadar ısıtıldı. 2,5 g $K_2S_2O_8$ ve 2,5 g P_2O_5 sıcak derişik asit üzerine karıştırılarak eklendi ve $80^\circ C$ 'de çözünmesi sağlandı. Bu karışımın üzerine 3 g grafit tozu (Alfa Aesar) yavaşça eklendi. Oluşan baloncuklu ürün çöktükten sonra karışım 5 saat $80^\circ C$ 'de bekletildi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma 500 mL Milli-Q ultra-saf su (iletkenlik: $5,5 \mu S m^{-1}$) eklenerek seyreltilti. Elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzöldü ve artık kimyasalları uzaklaştırmak için saf su ile birkaç kez yıkandı. Ürünün oda koşullarında bir gece bekletilmesiyle ön oksidasyon işlemi tamamlanmış oldu.

ii. GO sentezi için ikinci oksidasyon işlemi: Ön oksidasyon işlemi sonrası elde edilen ürün, $0^\circ C$ 'deki 115 mL derişik H_2SO_4 çözeltisine eklenerek karıştırıldı. Üzerine 15 g $KMnO_4$ yavaş yavaş eklenirken sıcaklığın $10^\circ C$ üzerine çıkmamasına özen gösterildi. Ekleme işlemi bittikten sonra sıcaklık $35^\circ C$ 'ye çıkarılarak 2 saat reaksiyon gerçekleşmesi sağlandı. Bu süre sonunda karışım buz banyosuna alınarak sıcaklığın düşmesi sağlandı. Karışım üzerine, sıcaklık $50^\circ C$ 'yi geçmeyecek şekilde, 250 mL saf su

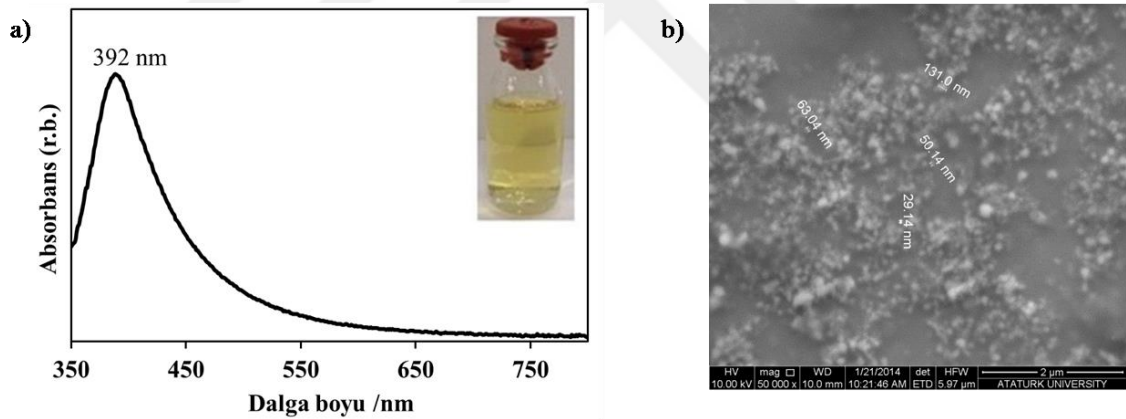
eklendi. 2 saat karıştırma işleminden sonra, ürüne 750 mL saf su ve 12,5 mL %30'luk (w/w) H_2O_2 eklendi. Rengi hardal sarısına dönen ürün bir gün oda sıcaklığında bekletildi. Berraklaşan üst kısmı dekante edildi, sütlü kahverenginde olan alt kısmı süzüldü. Süzüntü birçok kez 1:10 sulu HCl çözeltisi ve en son saf su ile yıkandı. Elde edilen ürün atmosfer koşullarında kurutulduktan sonra ürün, içerdiği metal safsızlıkları gidermek için 3 hafta diyaliz edildi. Böylece ikinci oksidasyon işlemi tamamlanmış ve grafit oksit hazırlanmış oldu (Şekil 3.7). Diyaliz işleminden sonra süzülüp kurutulan grafit oksit katısı, su içerisinde sonikatör (Bandelin Sonorex Digitec 160/640 W) yardımı ile dispers edilerek, 1 mg/mL GO sulu dispersiyonu hazırlandı. Bu homojen GO dispersiyonunun bir kaç ay süre boyunca kararlı olduğu ve herhangi bir çökme olmadığı belirlendi.



Şekil 3.7. Hummers yöntemi ile GO sentezinin temsili gösterimi

AgNPs Sentezi: 2,0 mM $NaBH_4$ içeren 60 mL sulu çözelti magnetik karıştırıcı ile karıştırılırken (500 rpm), bu çözelti üzerine, 1,0 mM $AgNO_3$ ve 10 mM SDS içeren 20

mL'lik sulu çözelti, saniyede 1 damla olacak şekilde ilave edildi. Böylece parlak sarı renkli AgNPs içeren süspansiyon hazırlandı ve koyu renkli bir şişe içerisinde ışık almayan bir ortamda muhafaza edildi (Solomon *et al.* 2007). Ayrıca bu yöntem kullanılarak hazırlanmış olan AgNPs'ye ait UV-gör bölge absorpsiyon spektrumu, SEM görüntüsü ve hazırlanan süspansiyonun fotoğrafı Şekil 3.8'de verilmiştir. AgNPs'nin 392 nm dalga boyunda yüzey plazmon rezonansına karşılık gelen maksimum absorbands gösterdiği ve AgNPs süspansiyonunun oldukça parlak sarı renkte olduğu görülmüştür. AgNPs süspansiyonundan birkaç damla Au(111) yüzeyine damlatılmış ve kuruduktan sonra Au(111) yüzeyindeki AgNPs'nin SEM görüntüsü (Şekil 3.8.b) alınmıştır. AgNPs'e ait SEM görüntüsünde, AgNPs'in bazı bölgelerde bir araya toplandığı görülmekle beraber, AgNPs'nin partikül boyutunun genel olarak 40 nm'nin altında olduğu tespit edilmiştir.

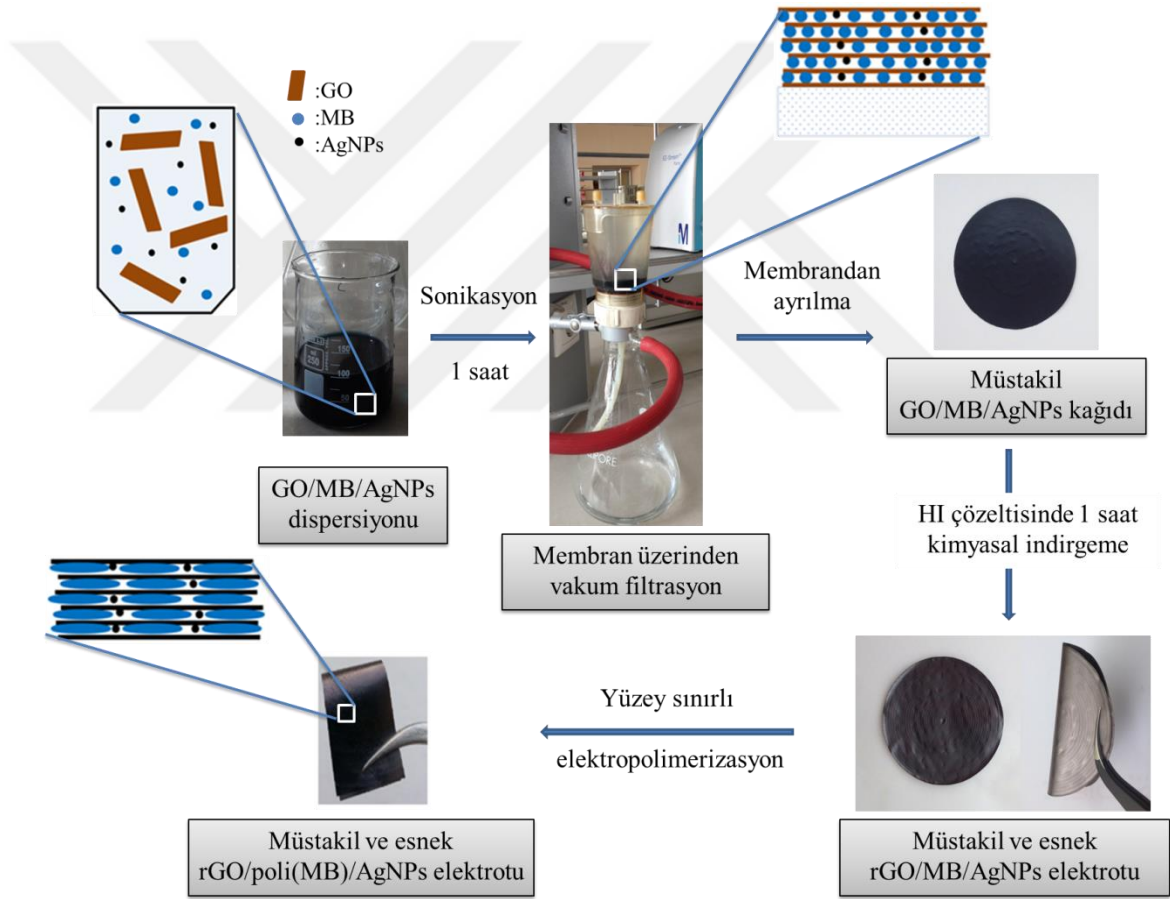


Şekil 3.8. a) AgNPs'ye ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu. İçteki görüntü: AgNPs dispersiyonunun fotoğrafı. b) AgNPs için Au(111) yüzeyinde alınan SEM görüntüsü.

rGO/poli(MB)/AgNPs elektrotun hazırlanması

40 mL 1 mg/mL GO dispersiyonu, 40 mL AgNPs süspansiyonu ve 1,0 mM MB çözeltisinden 25 mL karıştırıldı. Bu kompozit karışım, 1 saat sonikasyon işlemine tabi tutulduktan sonra, vakum sistemine (EZ Stream Pump marka) bağlı filtrasyon sistemi (Millipore marka) kullanılarak por çapı 0,2 µm ve çapı 47 mm olan Nylon 66 membran (Supelco analytical marka) üzerinden filtre edildi. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra

kompozit yapı membran üzerinden sıyrılıp ayrıldı. Böylece GO/MB/AgNPs kompozit kağıdı hazırlanmış oldu. Hazırlanan kompozit kağıt, oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, %57'lik (w/w) HI çözeltisi içerisinde 1 saat karanlık ortamda bekletildi. GO ile HI arasında meydana gelen muhtemel reaksiyonun eşitlik 4.5'de gösterildiği gibi gerçekleştiği belirtilmiştir (Pei *et al.* 2010).

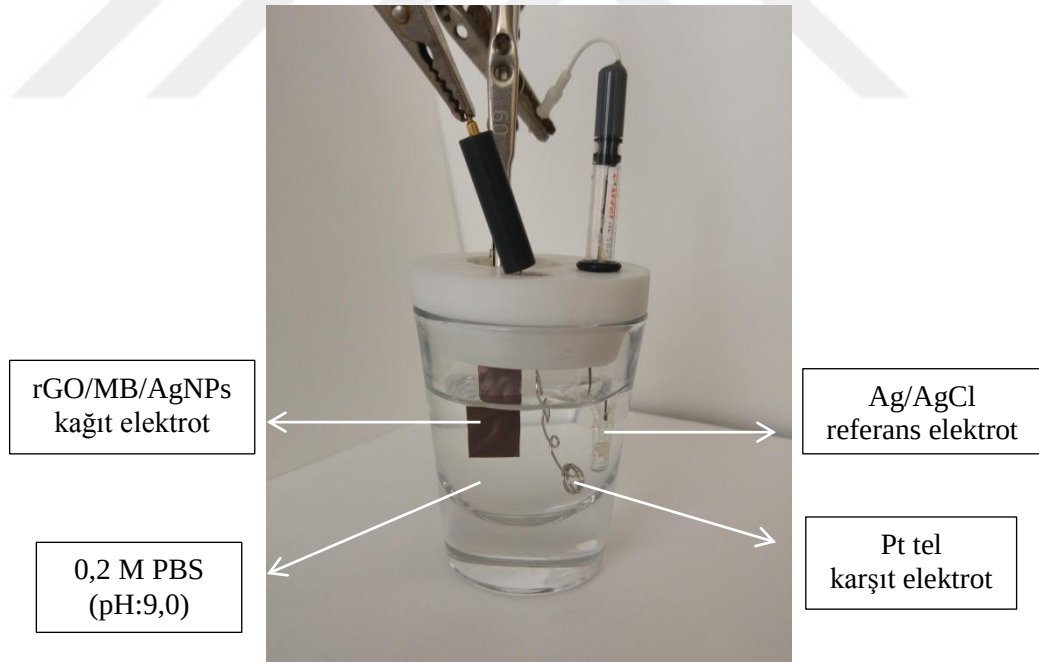


Şekil 3.9. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotların hazırlanmasının şematik gösterimi

Böylece kompozit kağıtta bulunan GO'nun, aşağıda verilen reaksiyon ile kimyasal indirgenme sonucunda rGO'ya dönüşmesi sağlandı. İndirgeme işleminden sonra kompozit kağıt elektrot, önce saf su, daha sonra etil alkol ile yıkandı. Kağıt elektrotların içerisine difüze olan HI çözeltisini uzaklaştırmak için kompozit kağıt elektrot, etil alkol

içerisinde 1 saat sonikasyon işlemine tabi tutuldu. Sonikasyon işleminden sonra kompozit kağıt elektrotun, bir gece oda sıcaklığında bekletilerek kuruması sağlandı. Böylece rGO/MB/AgNPs kağıt elektrot hazırlanmış oldu. Bu şekilde hazırlanan kağıt elektrotların yüksek iletkenliğe ve esnekliğe sahip olduğu belirlendi. Gerçekleştirilen deneysel prosedür Şekil 3.9’da gösterilmiştir.

rGO/MB/AgNPs kağıt uygun boyutlarda ($\sim 0,5 \times 3 \text{ cm}^2$) kesilerek, 0,2 M PBS (pH:9,0) çözeltisi içerisinde üç elektrotlu hücrede çalışma elektrotu olarak kullanıldı (Şekil 3.10). 200 mV potansiyelden başlamak şartı ile -400 mV ile 600 mV potansiyelleri arasında dönüşümlü voltametri tekniği uygulandı. rGO/MB/AgNPs kağıt elektrotun yapısında bulunan MB monomerlerinin çoklu tarama ile yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu dolayısıyla polimerleşmesi sağlandı. Böylece rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot hazırlanmış oldu.



Şekil 3.10. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu sırasında kullanılan üç elektrotlu hücre sisteminin fotoğrafı

Karşılaştırma yapmak amacıyla, rGO, rGO/MB, ve rGO/AgNPs kağıtları da aynı prosedür uygulanarak hazırlandı.

3.1.3. Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat)

Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir alettir. Elektroanalitik amaçlı cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur. Cihazın sinyal jeneratörü, özellikleri incelenmek istenen numune ve tekniğe bağlı olarak AC (alternatif akım) veya DC (doğru akım) kaynağından oluşur. Elektroda uygulanan AC veya DC uyarma sinyali sonucu numune etkilenerek gerek akım, gerekse potansiyel yönünden bir analitik sinyal oluşturur. Bu analitik sinyalin anlaşılabilir bir dile çevrilmesi gerekir ve bu işlemi dedektörler (transduser) gerçekleştirir. Genellikle elektroanalitik tekniklerde, analitik sinyal elektrotlar vasıtasıyla elektrik akımına dönüştürülür. Bu akım, sinyal işlemciye giriş sinyali olarak girer ve eğer değeri düşükse yükseltici (amplifier) vasıtasıyla artırılarak değişik işlemlere tabi tutulur.

Elektroanalitik uygulamalarda kullanılan potansiyostatta sinyal jeneratöründen elde edilen potansiyostatik devreye verilir. Bu devreye elektrokimyasal bir hücre bağlıdır ve bu hücrede referans, çalışma ve karşıt elektrotlar bulunur. Referans elektrot içeren kontrol devresinin giriş direnci o kadar büyüktür ki, devreden hemen hemen hiç akım geçmez. Böylece, kaynaktan gelen akımın tamamı karşıt elektrottan çalışma elektrotuna taşınır.

Potansiyostatta hücrenin çalışma elektrotuna bir akım ölçme devresi, referans elektrota ise bir potansiyel izleyicisi bağlanmıştır. Potansiyel izleyicisi, hücreden hiçbir akım geçmeden referans elektrotun potansiyelini sürekli olarak gösterir. Ayrıca, kontrol devresi, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyelin doğrusal gerilim üreticinin çıkış potansiyeline eşit olmasını sağlamak için bu akımı ayarlar. Oluşan akım, potansiyele dönüştürülür. Ölçülen potansiyel, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel değil, çalışma ile referans elektrot arasındaki potansiyeldir. Çalışma elektrotu, deney işlemi boyunca bilinen gerçek potansiyelindedir. Sonuç olarak bu potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

Yapılan elektrokimyasal çalışmalarda, Epsilon marka ve GAMRY Instruments marka Reference 600 model işlemsel yükselteçli potansiyostatlar kullanıldı.

3.1.4. Çözücü ve elektrolit

Elektrokimyada, incelenecek maddeyi çözebilecek kadar yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek saflığa sahip çözücüler tercih edilir. Aynı zamanda, kullanılacak bu çözücünün çalışılan potansiyelde inert olması yani çalışılan aralıkta reaksiyona girmemesi gerekir. Bu durum elektrolit için de geçerlidir.

Elektrolitin en önemli işlevi, iletkenliği sağlamasıdır. Çözücünün bu derece önemli olması nedeniyle, elektrokimyasal çalışmalardan önce detaylı bir şekilde çözücünün fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmalıdır.

Yapılan tüm çalışmalar, sulu ortamda gerçekleştirildi. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun hazırlanması sırasında 0,2 M fosfat tampon çözeltisi (Phosphate Buffer Solution: PBS) (pH:9,0), NADH'ın belirlenmesi deneylerinde 0,1 M PBS (pH:7,0) ve NADH çözeltisinin pH değerinin optimizasyon çalışmalarında farklı pH değerlerine sahip 0,1 M PBS elektrolit olarak kullanıldı. PBS, Na_2HPO_4 ve NaH_2PO_4 tuzları kullanılarak pH-metre yardımıyla hazırlandı. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ çözeltilerinde elektrolit olarak KNO_3 tuzu kullanıldı. Gerçek numune analizlerinde, laboratuvar musluk suyu ve serum numuneleri kullanıldı.

3.1.5. Kimyasallar ve çözeltiler

➤ Kullanılan kimyasallar:

Kimyasal Adı	Özellikleri	Markası	Kullanıldığı İşlem
Metilen Mavisi	Boyar madde	Sigma-Aldrich	Elektrot hazırlama
Grafit tozu	Karbon materyal	Alfa Aesar	GO sentezi
H_2SO_4	Asit	Fluka	GO sentezi
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Yükseltgen madde	Sigma-Aldrich	GO sentezi

P ₂ O ₅	Kurutucu madde	Sigma-Aldrich	GO sentezi
KMnO ₄	Yükseltgen madde	Sigma-Aldrich	GO sentezi
H ₂ O ₂	Asit	Riedel-de Haën	GO sentezi
HCl	Asit	Riedel-de Haën	GO sentezi
HI	Asit	Sigma-Aldrich	İndirgeme
Etil alkol	Alkol	Riedel-de Haën	Elektrot temizleme
Na ₂ HPO ₄	Tuz	Merck	PBS hazırlama
NaH ₂ PO ₄	Tuz	Merck	PBS hazırlama
K ₃ Fe(CN) ₆	Tuz	Merck	Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} sistemi hazırlama
KNO ₃	Tuz	Merck	Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} sistemi için elektrolit
NaOH	Baz	Riedel-de Haën	PBS hazırlama
KCl	Tuz	Riedel-de Haën	Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} çözeltisi için elektrolit
AgNO ₃	Tuz	Sigma-Aldrich	AgNPs sentezi
NaBH ₄	İndirgen madde	Aldrich	AgNPs sentezi
C ₁₂ H ₂₅ O ₄ SNa (SDS)	Yüzey aktif madde (Anyonik)	Sigma	AgNPs sentezi
NADH	Koenzim	Amresco	Sensör çalışmaları
Askorbik asit	Vitamin C	Sigma	Girişim çalışmaları
Serum	Kan plazması	-	Gerçek numune analizi

➤ Kullanılan çözeltiler:

Çözelti Adı	Derişimi	Kullanıldığı İşlem
MB	1,0 mM	Elektrot hazırlama
NADH	2,0 mM	Sensör çalışmaları
NaBH ₄	2,0 mM	AgNPs sentezi
AgNO ₃	1,0 mM	AgNPs sentezi
SDS	10 mM	AgNPs sentezi
K ₃ Fe(CN) ₆	10 mM	Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} sistemi hazırlama
KNO ₃	0,1 M	Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} sistemi için elektrolit
PBS (pH:7,0)	0,1 M	Sensör çalışmaları
PBS (pH:9,0)	0,2 M	Yüzey sınırlı elektropolimerizasyon

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemlerde, elektrot-çözelti sistemine elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde akım, potansiyel ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler tekniğin adını belirler.

Elektroanalitik yöntemler genel olarak net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik yöntemler ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır. Elektroanalitik tekniklerin çok büyük bir kısmı net akımın sıfır olmadığı dinamik yöntemlerdir. Bu yöntemler potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür.

Voltametrik Yöntemler

Elektrot-çözelti ara yüzeyinde var olan denge dışardan bir potansiyel etkisi ile bozulduğunda bu etkiye karşı sistemin verdiği tepki tekrar başlangıç denge durumuna dönmek olacaktır. Bu esnada açığa çıkan akımın incelendiği yöntem voltametri, elde edilen cevap eğrisine ise voltamogram denir. Voltametrik yöntemler;

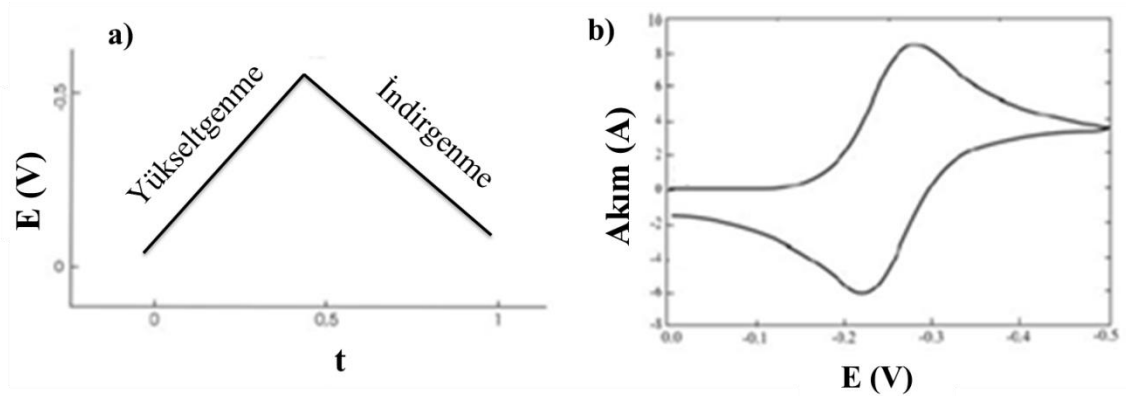
1. Kullanılan elektrotun cinsine göre (civa elektrotu kullanılıyorsa yöntemin adı polarografi),
2. Uygulanan akım veya potansiyelin şiddetine göre (elektroliz, kronoamperometri),
3. Uygulanan akım veya potansiyelin sabit veya değişken olmasına göre (sabit akımlı kulometri, sabit potansiyelli kulometri, amperometri, doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri) sınıflandırılabilir.

Burada dönüşümlü voltametri ve amperometri tekniklerinden bahsedilecektir.

➤ **Dönüşümlü Voltametri:**

Bu yöntemde, üç elektrotlu sistemde zamanla doğrusal olarak değişen ileri yönde bir potansiyel taraması yapılır. Uygulanan potansiyel istenilen değere ulaştıktan sonra potansiyel tersine çevrilerek tekrar başlangıç noktasına dönülür (Şekil 3.11). İleri ve geri yönde potansiyel taraması yapıldığı için bu yönteme dönüşümlü voltametri, elde edilen cevap eğrisine de dönüşümlü voltamogram adı verilir (Şekil 3.11.b).

Dönüşümlü voltametride, maddenin hem yükseltgenme hem de indirgenme davranışları tek bir voltamogramda incelenir. İleri yönlerdeki potansiyel taramasında indirgenme tepkimesi gerçekleşmiş ise geriye doğru yapılan taramada yükseltgenme davranışı gözlenir. Dönüşümlü voltamogramdaki pik akım değerleri karşılaştırılarak bir tepkimenin tersinir, yarı tersinir veya tersinmez olup olmadığı kolaylıkla anlaşılabilir. Ayrıca bu yöntem ile; tepkimenin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrot tepkimesinin bir kimyasal tepkime ile beraber yürüyüp yürümediğini, indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını ve elektrot yüzeyinde madde birikip birikmediğini anlamak mümkündür.



Şekil 3.11. Dönüşümlü voltametride, a) çalışma elektrotuna uygulanan doğrusal potansiyel programı ve b) elde edilen dönüşümlü voltamogram

Dönüşümlü voltametride, nicel bilgi için Randles-Sevcik eşitliği kullanılır. 25°C’de bu eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$i_p = 2,687 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C \nu^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte, i_p pik akımı (Amper); A, elektrot yüzey alanı (cm^2); D, difüzyon katsayısı (cm^2s^{-1}); C, elektroaktif türün çözelti konsantrasyonu (mol/cm^3); n ise tarama hızı (Vs^{-1}) olarak verilmiştir. Tarama hızı sabit tutulduğunda pik akımı konsantrasyon ile orantılıdır. Bunun sonucu olarak bu yöntem ile maddelerin nicel analizleri yapılabilir. Fakat dönüşümlü voltametri yöntemi nicel analiz için pratik bir yöntem değildir. Nitel analiz ise pik potansiyellerinden faydalanılarak yapılır. Bu yöntem daha çok elektrokimyasal tepkimelerin mekanizmalarının belirlenmesinde kullanılır.

Dönüşümlü voltametrinin bir başka önemli uygulama alanı, çalışma elektrotu yüzeyinde madde birikiminin olup olmadığının anlaşılmasıdır. Özellikle elektrot yüzeyinde ince filmlerin oluşturulması ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi bu yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Aynı zamanda bu yöntem, ince filmler, sensörler, güneş pilleri, iyon seçici elektrotlar, ışık yayan diyotlar gibi birçok önemli uygulama alanlarında kullanılabilme özelliğine sahiptir. İletken polimerler dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektrot yüzeyinde sentezlenerek taşıdığı niceliklere göre uygulama alanları belirlenebilir.

rGO/MB/AgNPs kağıt elektrot üç elektrotlu hücrede çalışma elektrotu olarak kullanılarak, içerdiği MB monomerlerinin elektropolimerizasyonla polimerleşmesi ve sonuç olarak rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun oluşturulması dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Hazırlanan farklı bileşime sahip kağıt elektrotların, elektrokimyasal aktivitelerinin belirlenmesi ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot kullanılarak NADH'nin amperometrik olarak belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda da dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı.

➤ Amperometri

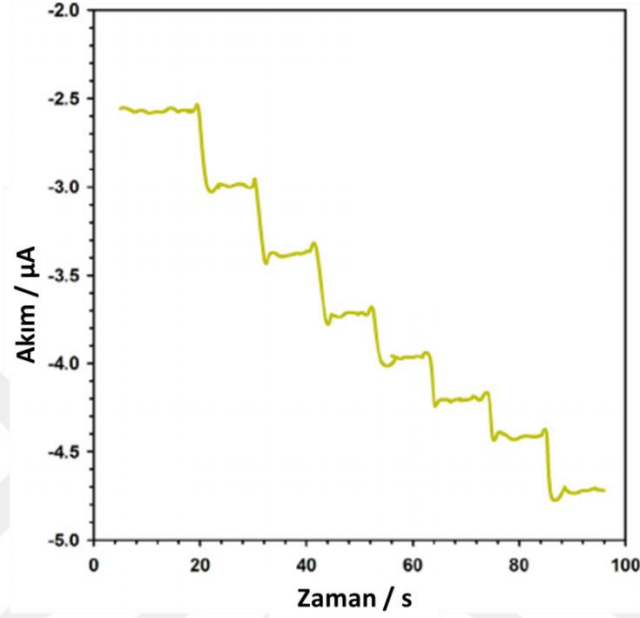
Uygulanan sabit bir potansiyelde akım ölçümüne dayanan yöntem amperometrik yöntem denir. Yöntemin duyarlılığı uygulanacak potansiyel değerinin seçimine bağlıdır. Uygulanacak potansiyel değerini bulabilmek için maddenin polarogramının veya voltamogramının alınması yani elektrokimyasal davranışının bilinmesi gerekmektedir. Uygulanacak potansiyel maddenin indirgenme veya yükseltgenme pikinin plato bölgesinden seçilir. Sabit potansiyel uygulandığı için bu yöntem elektroliz gibi de düşünülebilir.

Amperometrik yöntemde iki veya üç elektrotlu sistemler kullanılır. Çalışma elektrotu, yapılacak analize göre değişir. Sensör uygulamalarında özel elektrot sistemleri hazırlanır.

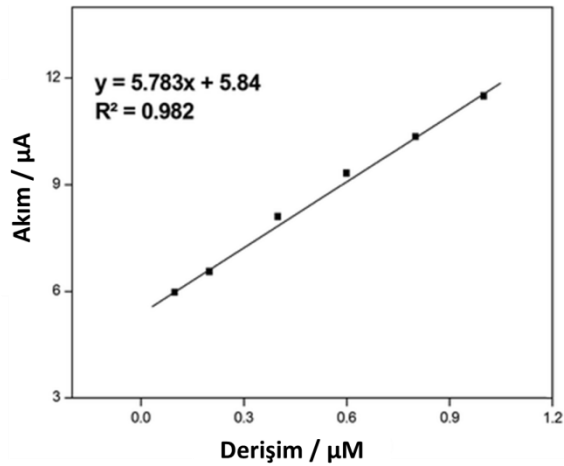
Amperometrik yöntemler özellikle sensör ve kromatografik cihazlarda dedektör olarak kullanılmaktadır. Analiz edilecek maddeye özgü bir potansiyel uygulandığı için oldukça düşük tayin limitlerine inilebilir. Sensör uygulamalarında analit direkt tayin edilebildiği gibi dolaylı olarak da tayin edilebilir. Örneğin parasetamol elektroaktif bir madde olup doğrudan analizi yapılabilirken, glikoz elektroaktif olmadığı için doğrudan analizi mümkün olmamaktadır. Bununla birlikte glikozun glikoz oksidaz enzimi ile tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen peroksit elektroaktif olup bunun tayini ile glikozun dolaylı analizi gerçekleştirilir. Amperometrik sensörlerde ultramikroelektrotlar birçok avantajından dolayı tercih edilir. Bu elektrotlar çözelti iletkenliğinin çok düşük olduğu, destek elektrolitin olmadığı, kapasitif akımın büyük olduğu ve çok küçük akım değerlerinin geçtiği ortamlarda rahatlıkla kullanılabilir.

Amperometri yönteminde, reaksiyonun meydana geldiği potansiyelde, konveksiyon koşulları altında analitin elektrokatalitik aktivitesine uygun bir kör çözeltisi içerisine belirli aralıklarla analit ilave edilerek akımda meydana gelen değişimin zamana karşı grafiği elde edilir ve bu grafiğe amperomogram denir (Şekil 3.12). Kör çözeltiye eklenen her farklı analit derişimine karşı amperomogramdan akım belirlenerek lineer

Çalışma doğrusu (kalibrasyon grafiği) oluşturulur (şekil 3.13). Elde edilen doğrunun eğiminden yöntemin duyarlılığı ve ayrıca sensörün gerçekleştirdiği dedeksiyonun doğrusal çalışma aralığı belirlenir.



şekil 3.12. Karıştırılan kr çözelti içerisine, ardarda farklı derişimlerde analit çözeltisinin eklenmesiyle elde edilen amperomogram



şekil 3.13. Amperomogramdan türetilen kalibrasyon grafiği

Tez kapsamında amperometri ile NADH'ın belirlenmesi çalışılmıştır. Bu amaçla, hazırlanan rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun potansiyeli sabit tutularak çalışma elektrotu olarak kullanılmış ve 1000 rpm'de karıştırılan pH 7,0 PBS içerisine NADH çözeltisinin artan konsantrasyonları ilave edilmiştir. Amperometrik yöntem kullanılarak hazırlanan elektrotun NADH'ın belirlenmesi için ne ölçüde duyarlı ve hassas sonuçlar verdiği araştırılmıştır.

Ayrıca rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun gerçek numunelerde uygulanabilirliğini test etmek amacıyla, serum ve musluk suyu numuneleri kullanılmış ve amperometri ile kantitatif analiz çalışması yapılmıştır. Böylece gerçek numunelerde NADH'ın belirlenmesi ile rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun sensör uygulaması gerçekleştirilmiş ve elektrotun performansı incelenmiştir.

3.2.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedans Spectroscopy: EIS), elektrokimyasal sistemlerin kinetik ve mekanik özellikleri hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Bu nedenle EIS; korozyon, yarı iletkenler, bataryalar, elektro-kaplama ve elektro-organik sentez çalışmalarıyla birlikte yeni materyalleri ve elektrot yapılarını araştırma ve geliştirmede başarıyla kullanılmaktadır.

EIS teorisi, frekansın bir fonksiyonu olarak alternatif bir akıma veya gerilime yönelik bir devrenin yanıtını açıklayan AC teorisinin geliştirilen bir dalıdır. Elektrik direnci, devre elemanının elektriğin akımına direnç gösterme yeteneğidir. Ohm kanunu (Eşitlik 3.6), direncin, E voltajı ve I akımı arasındaki oran olarak tanımlar.

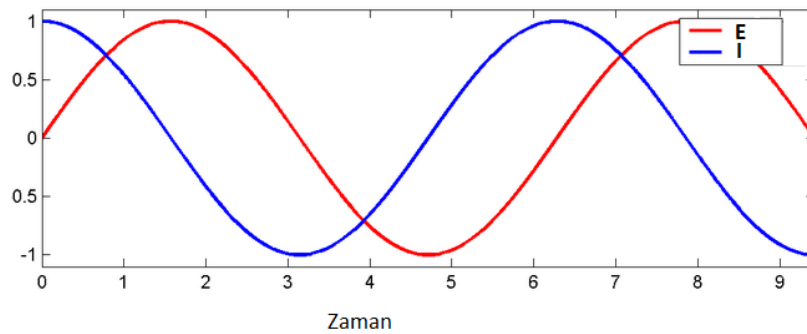
$$R = \frac{E}{I} \quad (3.6)$$

İdeal direnç iyi bilinen bir ilişki olsa da, kullanımı yalnızca tek bir devre elemanı ile sınırlıdır. İdeal bir direnç birçok basitleştirici özelliğe sahiptir:

- Bütün akım ve gerilim değerlerinde Ohm kanununa uyar.
- Direnç değeri frekanstan bağımsızdır.
- Dirence rağmen AC akım ve gerilim sinyalleri aynı fazdadır.

Gerçekte daha da karmaşık davranış gösteren devre elemanları mevcuttur. Bu elemanlar bizi basit direnç kavramını terk etmemize zorlar. Bunun yerine daha genel bir devre parametresi olan empedans kullanılır. Direnç gibi, empedans da bir devrede elektrik akımının akmasına karşı direnebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Direncin tersine, Empedans yukarıdaki basitleştirilmiş özelliklerle sınırlı değildir. Elektrokimyasal empedans genellikle elektrokimyasal hücreye bir AC potansiyeli uygulayarak ve hücreden geçen akım ölçülerek hesaplanır. Tetikleyici sinüzoidal potansiyel uyguladığımızı varsayalım. Bu potansiyele oluşan cevap, uyarım frekansını ve harmoniklerini içeren bir AC akım sinyalidir. Bu akım sinyali sinüs fonksiyonlarının bir toplamı olarak (Fourier Serisi) analiz edilebilir.

EIS normalde küçük bir uyarım sinyali ile ölçülür. Böyle yapılmasının sebebi hücrenin cevabının doğrusal gibi gözükmesini sağlamaktır. Bir doğrusal (veya doğrusal gibi görünen) sistemde, faz kayması ile beraber sinüzoid potansiyeline karşı oluşan cevap aynı frekanstaki bir sinüzoid olacaktır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım cevabı

Uyarım sinyali, zamanın bir fonksiyonu olarak ifade edilen aşağıdaki şekildedir:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (3.7)$$

$E(t)$, t anındaki potansiyeldir, E_0 sinyalin genliğidir (büyüklüğü), ω ise açısal frekanstır. Açısal frekans (radyan/saniye olarak ifade edilir) ile f (Hz ile ifade edilir) frekansı arasındaki ilişki;

$$\omega = 2\pi f \quad (3.8)$$

Doğrusal bir sistemde, cevap sinyali I_t , faz olarak kaymıştır ve farklı bir genliğe sahiptir,

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (3.9)$$

Ohm kanununa benzer bir ifade sistemin empedansını şu şekilde hesaplamamızı sağlar;

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (3.10)$$

Bu yüzden empedans, bir büyüklük $-Z_0$, ve bir faz kayması $-\phi$ ile ifade edilmiştir.

Eğer uygulanan sinüs sinyalinin grafiğinin x ekseninde ve sinüs yanıt (tepki) sinyalinin $I(t)$ y ekseninde çizersek, bir oval meydana gelir (Şekil 3.15). Bu oval “Lissajous şekli” olarak bilinir. Osiloskop ekranından Lissajous şekillerini incelemek kilitleyici yükselteçler ve frekans yanıt analizörleri var olmadan önce Empedans ölçümlerinde kabul edilen bir yöntemdir.

Eulers eşitliği kullanılarak,

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (3.11)$$

Empedansı karmaşık bir fonksiyon olarak ifade etmek mümkündür. Potansiyel,

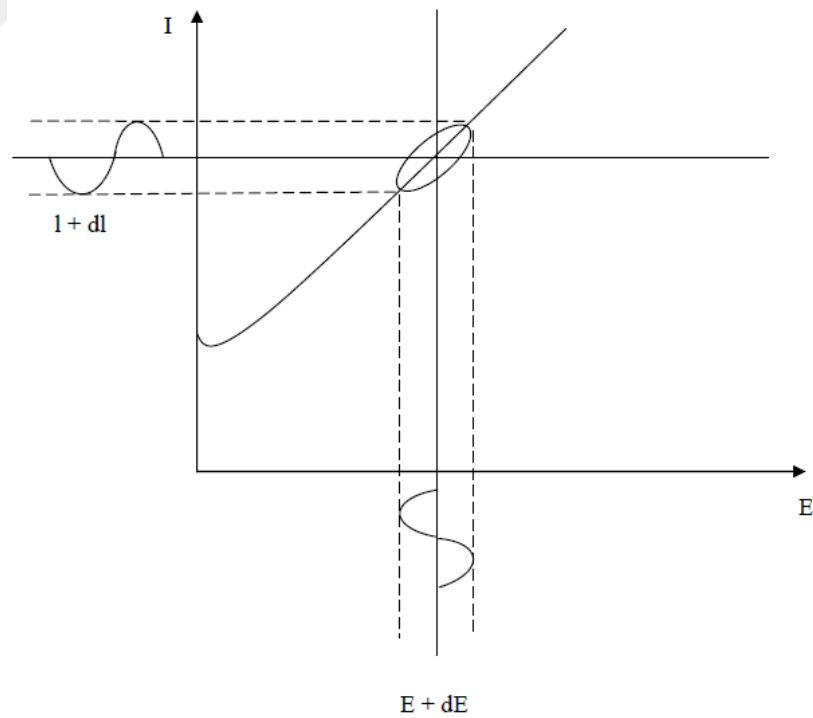
$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.12)$$

olarak tanımlanırsa ve akım cevabı,

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad (3.13)$$

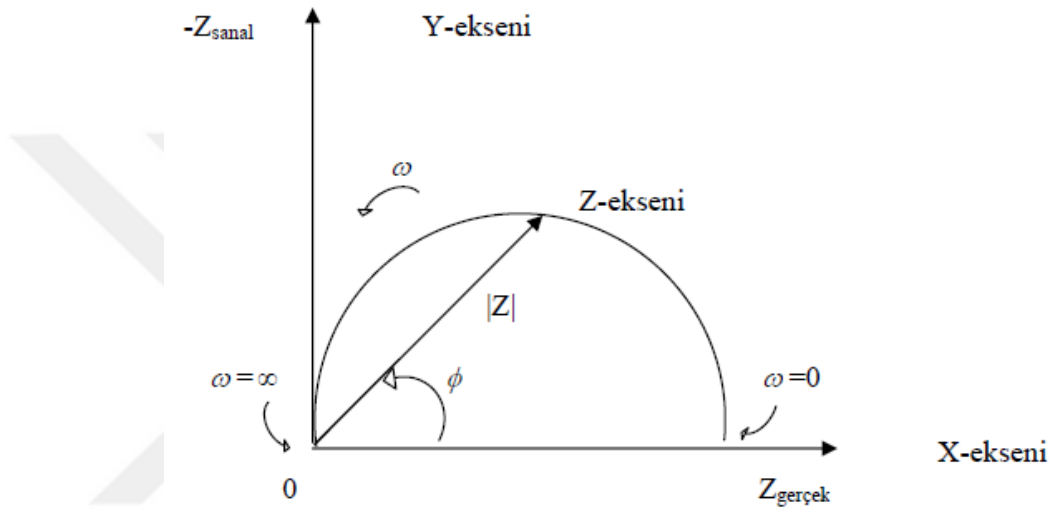
olarak tanımlanırsa, böylece empedans bir karmaşık sayı olarak ifade edilmiş olur,

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp Z = \frac{E}{I} (j\phi) = (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (3.14)$$

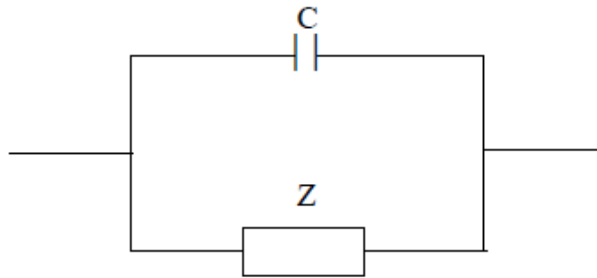


Şekil 3.15. Lissajous şeklinin kaynağı

Eşitlik 3.30 incelendiğinde $Z(\omega)$ ifadesinin bir gerçekte ve bir sanal kısımdan oluştuğu görülmüştür. Eğer gerçekte kısım grafiğin x ekseni üzerinde ve sanal kısım y ekseni üzerinde çizilirse, bir “Nyquist grafiği” elde edilir (Şekil 3.16). Bu çizimde y ekseninin eksi olduğuna ve Nyquist grafiğindeki her noktanın bir frekanstaki empedans değeri olduğuna dikkat edilmelidir.



Şekil 3.16. Empedans vektörüne sahip Nyquist grafiği.



Şekil 3.17. Tek zaman sabitine sahip basit eşdeğer devre

Şekil 3.17 düşük frekanslı verilerin grafiğin sağ tarafında ve daha yüksek frekanslıların da solda olduğunu gösterecek şekilde işaretlenmiştir. Bu frekans arttıkça Empedansın genelde düştüğü EIS verileri için doğrudur (her devre için doğru olmayabilir). Nyquist grafiğinde Empedans $|Z|$ uzunluğundaki bir vektör olarak gösterilebilir. Bu vektör ile x ekseni arasındaki açı ϕ 'dir. Nyquist grafikleri bir eksikliğe sahiptir. Grafiğin üzerindeki

herhangi bir veri noktasına baktığınızda bu noktayı kaydetmek için hangi frekansın kullanıldığını bilmek mümkün olmayabilir. Şekil 3.16'daki Nyquist grafiği Şekil 3.17'deki elektriksel devreden oluşmuştur. Yarım daire tek “zaman sabiti”nin özelliğidir. Elektrokimyasal Empedans grafikleri çoğu kez birçok zaman sabiti içerir. Çoğunlukla bir veya daha fazla yarım dairenin ancak bir kısmı görünür (Güneşdoğdu 2007).

Hazırlanan grafen esaslı kağıt elektrotların elektriksel özellikleri için yapılan EIS çalışmasında GAMRY Instruments marka Reference 600 model potansiyostat sistemi kullanılmıştır.

3.2.3. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskopisi

Morötesi (Ultra violet: UV)ve görünür bölgeye (visible) karşılık gelen elektromanyetik ışının enerjisi, maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olur. Bu uyarılma, temel haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerinden uyarılmış haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerine olacak şekilde gerçekleşir.

UV bölgesi, 10-200 nm aralığında uzak UV (vakum bölgesi) ve 200-400 nm aralığında ise UV (yakın UV) olarak adlandırılır. Görünür bölge 400-800 nm aralığında yer almaktadır. UV ve görünür bölgelerinin her ikisinde de elektromanyetik ışın, maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olduğundan dolayı bu iki bölge ayrı ayrı kullanılabildiği gibi her iki bölge birlikte de kullanılmaktadır. En yaygın olarak 190-900 nm arasındaki UV ve görünür bölge kullanılır.

Absorpsiyon, elektromanyetik radyasyonun katı, sıvı veya gaz ortamdan geçerken, bazı frekanslarının ortam tarafından seçici olarak tutulmasıdır. Maddenin, seçilen dalga boyunda ışığı absorplamasındaki azalmaya bağlı olarak analitin derişiminin hesaplanması Lambert-Beer eşitliği ile açıklanır. Lambert-Beer kanununa göre;

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (3.15)$$

Bu eşitlikte, A, absorbans; T, geçirgenlik; P₀, gelen ışının gücü; P, çıkan ışının gücü; ε, molar absorbtivite katsayısı (L mol⁻¹cm⁻¹); b ışının madde içinde aldığı yol uzunluğu (cm) ve c, numune konsantrasyonu (mol L⁻¹)'dur. Absorbans, absorpsiyon yapan analitin derişimi ile eşitlikte belirtildiği gibi doğru orantılı olarak değişir. Dolayısıyla UV ve görünür bölge spektroskopisi kalitatif yapı analizlerinde kullanım alanı bulsa da en çok kantitatif analizde kullanılır.

UV ve görünür bölge absorbsiyon spektroskopisinde molar absorbtiviteler 0 ile 1,0×10⁵ aralığında değişir. Herhangi bir pikin ε değerinin büyüklüğü, taneciklerin yakalama kesitine ve bir enerji absorbsiyon geçişi olasılığına dayanır. ε ile bu değişkenler arasındaki ilişki;

$$\epsilon = 8,7 \times 10^{19} PA \quad (3.16)$$

Olarak gösterilmiştir. Burada P elektronik geçiş olasılığı ve A hedef bölgesinin cm² cinsinden kesit alanıdır. Tipik organik moleküller için alan elektron difraksiyonu ve X-ışını çalışmaları ile olarak hesaplanan A değeri 10⁻¹⁵ cm² dolayındadır. Geçiş olasılığı değeri ise sıfırdan bire kadar değişir. Kuvantum mekaniğinin izin verdiği geçişler için P değeri 0,1-1 arasındadır ve kuvvetli absorbsiyon bandları elde edilir. Molar absorbtiviteleri 10³'den küçük olan pikler düşük şiddetli pikler olarak sınıflandırılır. Bunlar, oluşum olasılıkları 0,01'den daha küçük olan yasaklanmış geçişlerden meydana gelir.

Moleküler absorbsiyon ölçümleri için kullanılan cihazlarda, bir dış radyasyon kaynağı (tungsten lamba, hidrojen veya döteryum lamba, ksenon lamba) ve ondan bağımsız bir numune kısmı (sıvılar için kuvet içindeki sıvı çözelti, katılar için optikçe geçirgen elektrot (OTE) üzerine adsorplanmış katı materyal) vardır. Bazı cihazlarda ışın, dalga boyu seçiciden geçtikten sonra numuneye ulaşırken bazılarında ise, önce

numuneden geçen ışın daha sonra dalga boyu seçiciye ulaşır. Numune ve dalga boyu seçiciden geçen ışın, fotoelektrik transduser (foton çoğaltıcı tüp veya fotodiyot serileri) vasıtasıyla dedekte edildikten sonra, sinyal işlemci vasıtasıyla anlaşılır hale dönüştürülür.

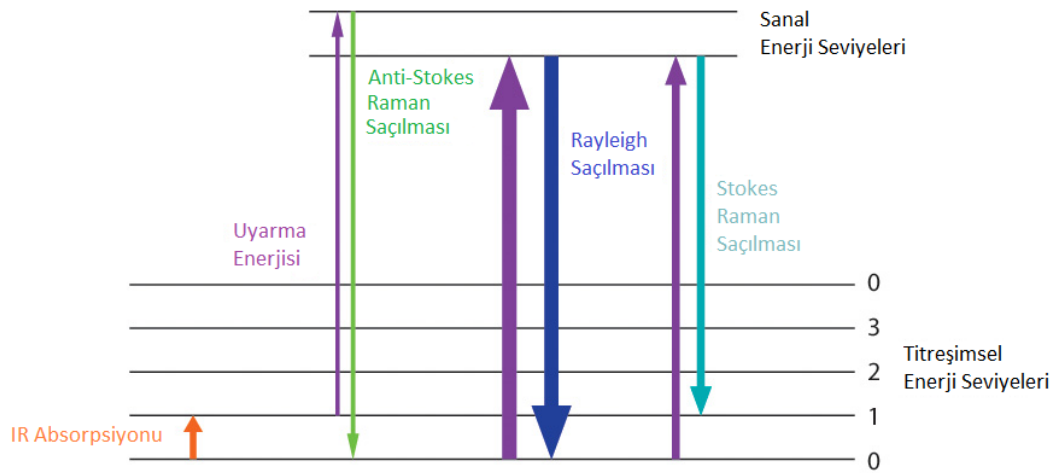
Grafen esaslı kompozit elektrot hazırlanması esnasında kompozit oranlarının belirlenmesinde gerçekleştirilen UV-görünür bölge absorpsiyon çalışmaları, Shimadzu Europe-UV-3101 PC cihazı ile yapılmıştır.

3.2.4. Raman spektroskopisi

1928’de Hintli fizikçi C. V. Raman, kendisine 1931 yılında Nobel Fizik Ödülü’nü kazandıran çalışmasında, moleküllerle etkileşim sonucunda saçılan ışığın dalga boyunun büyük bir kısmının gelen ışık ile aynı dalga boyunda olduğunu, çok az bir kısmının ise farklı dalga boylarına kaydığını ve bu kaymanın saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu bulmuştur. Saçılan ışığın gelen ışına göre farklı dalga boylarına kayması “Raman saçılması” olarak adlandırılır ve Raman saçılmasının fiziksel temeli, ışık demetini oluşturan tanecikler ile ortamda bulunan moleküllerin çarpışması ile oluşan elastik olmayan saçılma. Elastik olmayan saçılma ile kastedilen fotonlarla moleküllerin çarpışması sonucunda fotonların enerjisinde dolayısıyla da dalga boyunda değişim olmasıdır. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisi ve moleküller ile etkileşen ışığın enerjisi eşit ise bu tür saçılmaya “elastik saçılma” adı verilir ve “Rayleigh saçılması” olarak bilinir. Rayleigh saçılmasında, Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli saçılmış ışık olur. Raman saçılması sırasında toplam enerji korunduğu için fotonun kaybettiği ya da kazandığı enerji, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerjiye eşit olmalıdır. Fotonun kazandığı ya da kaybettiği enerji miktarı belirlenerek moleküllerin enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir ve spektroskopinin bu türüne Raman spektroskopisi denir.

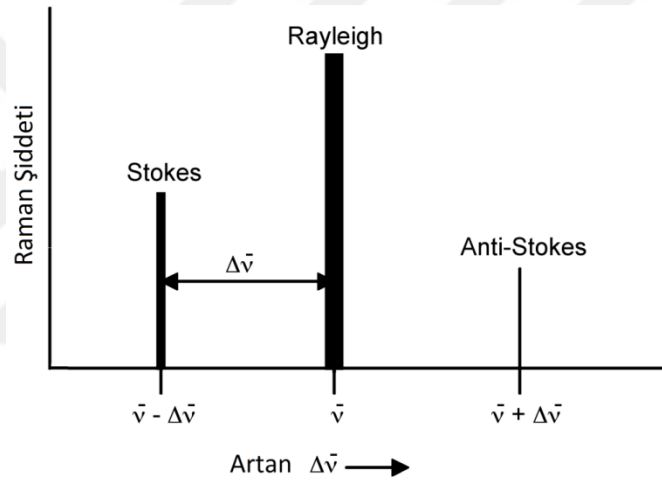
Raman spektroskopisi, infrared (IR) spektroskopisi gibi titreşimsel spektroskopinin bir türüdür. Bir numune $h\nu_0$ enerjisine sahip görünür bölge veya yakın-IR monokromatik

ışınından oluşan lazer kaynağıyla ışınladığında fotonların enerjisinin bir kısmı moleküllere aktarılır veya moleküllerden de az sayıdaki fotona enerji aktarılır. Bu aktarım sonucunda molekülün enerjisi temel hal ile birinci uyarılmış hal arasında sanal haller adı verilen sonsuz sayıdaki değerden herhangi birini alabilir. Şekil 3.18’de görüldüğü gibi sanal hale uyarılmış bir molekülden yayılan ışın üç tipte olabilir. Birincisi daha önce bahsedildiği gibi uyarılma enerjisine eş enerjide ışın yayılması ile sonuçlanan elastik saçılma yani Rayleigh saçılmasıdır ve Rayleigh saçılmasında enerji kaybı olmaz. Bu nedenle foton ve molekül arasındaki çarpışmaların elastik olduğu söylenir. Diğer ikisi ise aslında Raman saçılmasının türleri olan Stokes saçılması ve Anti-Stokes saçılmasıdır. Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarında enerji değişimleri, titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark (ΔE) kadardır. Stokes saçılmasında yayılan ışının enerjisi uyarılma enerjisinden küçük, Anti-Stokes saçılmasında ise daha büyüktür. Boltzmann dağılım yasasına göre, fotonla etkileşmeden önce uyarılmış titreşim enerji düzeylerinde bulunan moleküllerin sayısı, temel titreşim enerji düzeyinde bulunan moleküllerin sayısından çok daha az olduğu için Anti-Stokes saçılımının meydana gelme olasılığı Stokes türü saçılıma göre daha azdır. Ayrıca Rayleigh saçılımı da Raman saçılımına göre yüksek bir gerçekleşme olasılığına sahiptir. Çünkü temel haldeki moleküllere enerji aktarımı ve bu moleküllerin temel hale geri dönüşleri en olası olaydır.



Şekil 3.18. Rayleigh ve Raman saçılımının molekül enerji diyagramı ile gösterimi

Raman spektrumları Şekil 3.19’da verildiği gibi yatay eksenle dalga sayısı kaymasına ($\Delta\bar{\nu}$) karşı düşey eksenle Raman şiddeti olarak elde edilir. Stokes ve Anti-Stokes saçılımlarına ait enerji değerleri uyarma enerjisinden ΔE kadar farklı olduğu için alınan spektrumlarda Stokes pikleri, Rayleigh pikine göre daha küçük dalga boyu değerlerinde, Anti-Stokes pikleri ise daha büyük dalga boyu değerlerinde gözlenmektedir. Ayrıca genel olarak Anti-Stokes piklerinin şiddeti Stokes piklerinin şiddetinden düşüktür. Bu nedenle spektrumların Stokes kısmı kullanılır. Ancak; floresans özelliğe sahip maddelerin spektrumlarının Stokes pikleriyle girişim yapabilmeleri nedeniyle Anti-Stokes sinyalleri kullanılmalıdır.



Şekil 3.19. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılımları

Bir molekülün Raman aktif olabilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi (α), periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gerekir. Raman spektroskopisinin cihaz tasarımında, ışın kaynağı ile dedektör arasında 90° açı olmalıdır. Raman spektroskopisinde Raman saçılmalarının etkili bir şekilde oluşturulması için yüksek şiddette ışık yayabilen lazerler kullanılır. En çok kullanılan ışın kaynağı 632 nm’de çizgi ışması yapabilen He/Ne lazeridir. Özellikle daha yüksek hassasiyet istendiğinde 488 ve 514 nm’de çizgi ışması yapabilen Ar-iyon lazerleri kullanılır. Lazer kaynağı, numunenin küçük bir alanına kolaylıkla odaklanabilir ve dolayısıyla yayılan ışın da bir slit üzerine verimli olarak odaklanabilir. Bu nedenle çok küçük numunelerin bile Raman spektrumları alınabilir.

Raman spektroskopisinde dedektör olarak soğutmalı germanyum veya çok kanallı transduser sistemler kullanılmaktadır (Ersöz 2010).

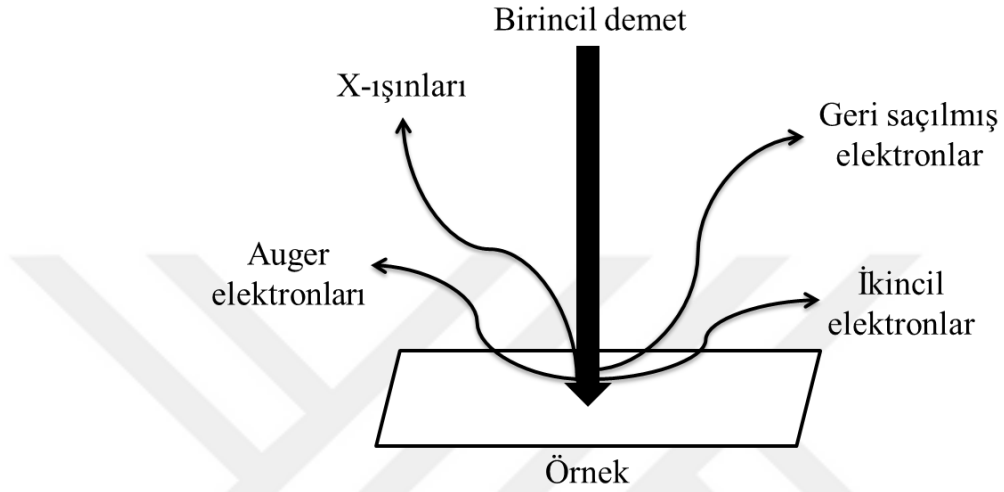
Gerçekleştirilen çalışmada Raman spektroskopisi grafen esaslı kağıtların karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Raman spektroskopisi çalışmaları Renishaw invia marka Raman cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Taramalı elektron mikroskopi (SEM)

SEM yönteminde katı numune yüzeyi yüksek enerjili elektron demetiyle raster düzeninde taranır. Yöntem, elektron demetindeki elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile yaptığı fiziksel etkileşimler sonucu ortaya çıkan sinyallerin görüntüye dönüştürülmesi temeline dayanır. Bu sinyallerin kaynağı, ikincil elektronlar (secondary electrons), geri saçılmış elektronlar (back-scattered electrons), Auger elektronları ve X-ışınları fotonlarıdır (Şekil 3.20). SEM analizleri için ikincil elektronlar ve geri saçılmış elektronlardan elde edilen sinyaller, elektron mikroprob (EM) analizleri için ise X-ışınları floresansından elde edilen sinyaller kullanılır. Yayılan X-ışınları, elemente ve elektronun fırlatıldığı kabuğa özgü bir dalga boyuna ve enerjiye sahip olduğu için, yüzey hakkında hem nitel hem de nicel bilgi sağlar. Auger elektronları ise, Auger elektron spektroskopisinin temelini oluşturur. SEM ile katı maddelerin yüzey topografisi, bileşimi ve elektriksel iletkenliği gibi özelliklerine ilişkin bilgiler elde edilir.

Yüksek gerilim altında hızlandırılan elektron demetindeki elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile çarpışması esnek olabileceği gibi esnek olmayan çarpışmalar da söz konusudur. Esnek çarpışma sonucunda, demetteki elektronların enerjileri önemli ölçüde değişmezken, esnek olmayan çarpışmada elektronlar enerjilerini kısmen veya bazen tamamen örneğe aktarabilirler. Esnek olmayan çarpışma sonucu örneğe ait karakteristik X-ışınları ve Auger elektronları ile birlikte, örnek atomlarının dış yörüngelerindeki elektronların fırlatılmasıyla ikincil elektronlar oluşur. İkincil elektronlar düşük enerjilidir (< 50 eV) ve örnek yüzeyinin en fazla 10 nm derinliğinden

gelebilirler. Diğer yandan daha yüksek enerjili geri saçılmış elektronlar ikincil elektronlara göre örnek yüzeyinin daha derin bölgelerinden fırlatılır ve bu elektronlar yaklaşık 2000 büyötmeye kadar olan yüzey analizlerinde kullanılırlar.

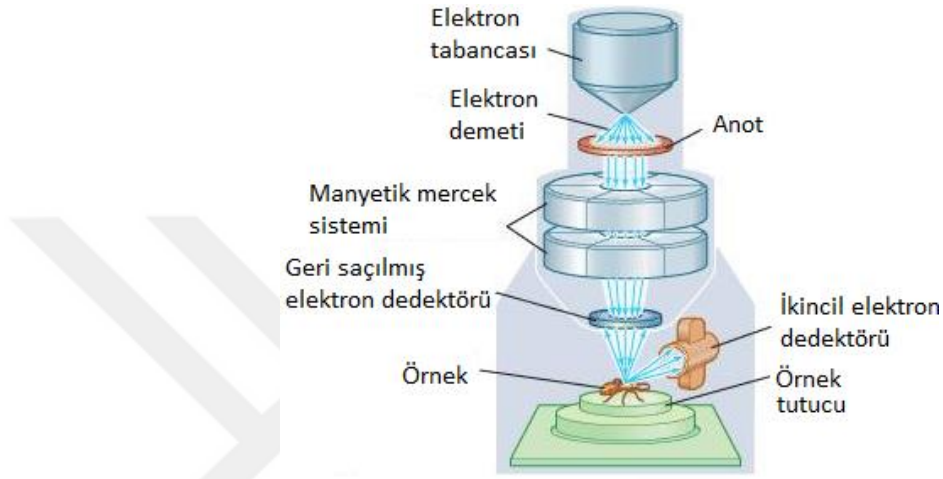


Şekil 3.20. Elektron demetinin örnek ile etkileşimi

Bir SEM cihazı temel olarak optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç bölümden oluşur (Şekil 3.21). Optik kolon kısmı; elektron tabancası, anot plakası, manyetik mercek sistemi ve tarama bobinlerinden oluşur. Elektron tabancasından çıkan ve 0,5-40 keV enerjiye sahip elektronlar, anot plakasında yüksek gerilim uygulanarak hızlandırılır. Plakadan çıkan elektron demetinin örneğe yönlendirilmesinden ve örneğe çarpan demetin boyutlarından ise manyetik mercek sistemi sorumludur. Bu sistem genellikle bir çift kondansör mercek ve bir çift objektif mercekten oluşur. Odaklama çapı genellikle 0,4 ile 5 nm arasında değişir. Örnek yüzeyinin raster düzeninde taranması ise iki adet tarama bobini ile sağlanır. Tarama bobinleri objektif mercek çifti arasına yerleştirilmiştir ve bobinlerden biri elektron demetini örnek yüzeyinde x ekseninde diğeri y ekseninde kaydırır.

Örnek hücresi, örneklerin hızlı bir şekilde değiştirilerek incelenmesine imkan verecek şekilde düzenlenmiştir. Uygun boyuta getirilen örnek, numune tutucusuna sıkıca tutturulmalı, elektron demetine ve yüksek vakuma maruz kaldığında yer

değiştirmemelidir. Örnek tutucular x, y, z eksenleri boyunca hareket ettirilebilir. SEM cihazları, optik kolon ve örnek hücresinin basıncını 10^{-4} Pa'a hızla düşürebilecek vakum sistemleri içerir. Örnek yüzeyinin temizliği ve elektron demetinin etkin bir biçimde örnek yüzeyine ulaşabilmesi için ilgili bölümler vakumlanmalıdır.



Şekil 3.21. Bir SEM cihazının şematik gösterimi (Anonymous 2017k)

SEM ile en kolay incelenebilecek örnekler elektriksel olarak iletken olanlardır. Yüzeyinde biriken elektronların toprağa akışının hızlı ve sürekli olması nedeniyle iletken örneklere ait görüntüler hatasızdır. Bu tür örnekler, genellikle ısıyı da iyi iletirler ve analiz sırasında ısıl olarak bozunma olasılıkları düşüktür. Diğer yandan polimerik malzemeler gibi çoğunlukla iletken olmayan örnekler analiz öncesinde mutlaka iletken bir metal film ile kaplanmalıdır. Kaplama tabakasının kalınlığı, örneğin detay kıvrımlarını kapatmayacak kadar ince olmalıdır.

Görüntüleme sisteminde ise sinyal oluşumunu sağlayan elektron ve fotonları toplayan dedektörler ve bunların sinyal çoğaltıcıları yer almaktadır. İkincil elektronlar, ikincil elektron dedektörü tarafından toplanır ve karmaşık yüzey şekillerinin topografik görüntülenmesinde kullanılırlar. Geri saçılmış elektron dedektörleri tarafından toplanan saçılan elektron miktarı, örneğin atom numarası ile doğru orantılıdır. Bu nedenle geri

saçılmış elektron dedektöründen gelen sinyallerden elde edilen görüntü atom numarası farkından dolayı zıtlık içeren bileşim görüntüsüdür (Ersöz 2010).

SEM yöntemi kullanılarak grafen esaslı kompozit kağıtların gerek yüzey, gerekse yanal kesit görüntüleri alınarak bu elektrotların topografik analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri QUANTA 400F FE-SEM ve FEI-Inspect S50 SEM cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

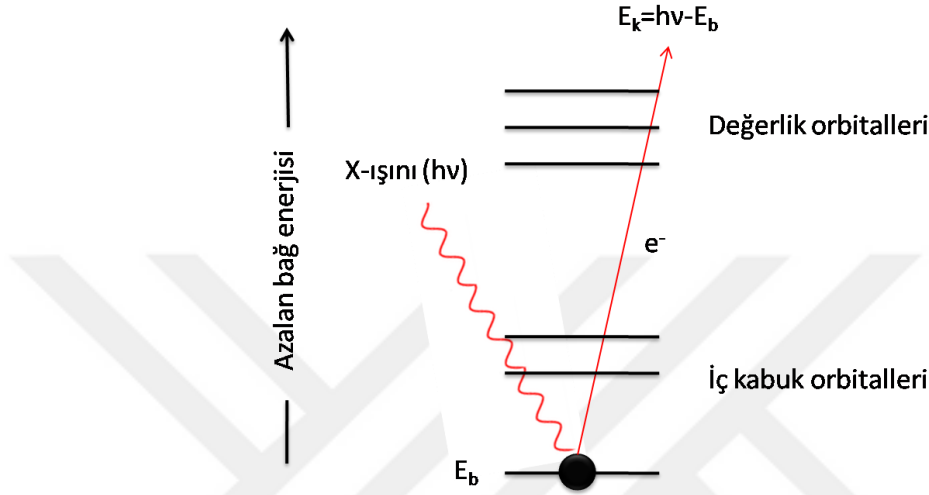
1981 yılında XPS çalışmaları ile Nobel ödülü alan İsveçli fizikçi K. Siegbahn bu konudaki ilk çalışmaları yapmıştır. XPS tekniği incelenen elementin bulunduğu molekül yapısı ve yükseltgenme basamağı hakkında bilgi verir. Şekil 3.22’de XPS’de gerçekleşen fiziksel olaylar şematik olarak gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi $h\nu$ enerjili monokromatik X-ışını demetindeki fotonlardan herbiri iç orbitallerden bir elektronu koparır ve bu olay sırasında oluşan iyon uyarılmış iyondur. Bu denklem şöyle ifade edilir:



Burada, A molekül, iyon veya bir atomu, A^{+*} ise elektronik olarak uyarılmış atomu (oluşturulan iyonu) tanımlar. Fırlatılan elektronun kinetik enerjisi numuneye gönderilen X-ışınlarının enerjisi ve elektronun bağlanma enerjisine (E_b) bağlıdır. Elektron X-ışınlarından aldığı enerjinin bir kısmını E_b enerjisini yenmek için kullanır ve geriye kalan elektronun kinetik (E_k) enerjisi olarak gösterilir. Bir elektronun bağlanma enerjisi elektronun bağlandığı atomun ve bulunduğu orbitalin karakteristik bir değeridir. w değeri elektronun içinde bulunduğu ortama bağlı olarak bir düzeltme faktörüdür ve spektrometrenin iş fonksiyonu olarak tanımlanır.

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (3.18)$$

Bir elektronun E_b değeri örnek maddede bulunan elementin yükseltgenme sayısına ve elementin kimyasal çevresine bağlıdır. Bağlanma enerjisinin ölçümü ile örnek maddedeki element hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilebilir.



Şekil 3.22. XPS’de gözlenen fiziksel olayların şematik gösterimi

XPS’de değerlik elektronları arasındaki fark aynı baş kuantum sayılı orbitaller için en az 50 eV civarındadır. Bu fark baş kuantum sayısının artmasıyla artar. Aynı elementin aynı seviyedeki bir elektronu için elde edilen farklı E_b değerlerinin nedeni, elektronun farklı çevrelerde farklı bağlanma enerjilerine sahip olmasından kaynaklanır. Bağlanma enerjisinde gözlenen bu farklılıklara kimyasal kayma adı verilir. Kimyasal kayma temel olarak üç faktöre bağlıdır:

- Atomun yükseltgenme basamağına
- Atoma bağlı grupların sayısına
- Elektronegativite değerine

Kimyasal kayma çekirdeğin iç kabuk elektronları üzerindeki çekiminin, dış kabuk elektronlarının varlığında daha azalacağı varsayımına dayanarak açıklanır. Atomun değerlik elektronlarından birisi uzaklaştırıldığında veya elektron yoğunluğu atomun

kimyasal çevresi tarafından etkilendiği zaman, etkin çekirdek yükünün iç kabuk etkisi artar ve böylece bağlanma enerjisi artmış olur.

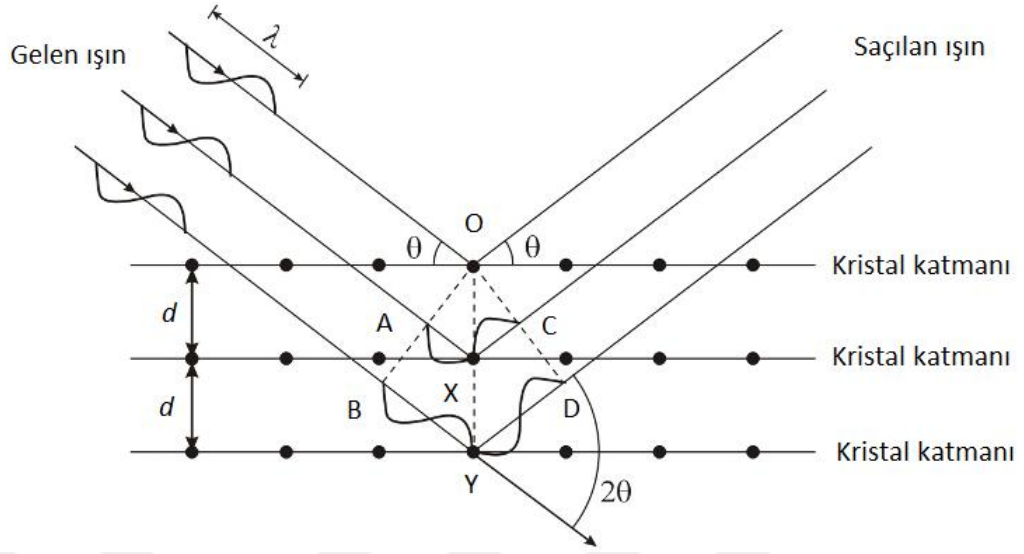
XPS cihazı, ışın kaynağı, numune tutucu, monokromatör görevi yapan bir analizör, dedektör, sinyal işlemcisi ve veri okuma cihazı gibi parçalardan oluşmaktadır. XPS spektrometrelerinde kullanılan X-ışınları kaynakları Mg veya Al hedefli tüplerdir. Bu iki elementin K_{α} çizgilerinin bant genişlikleri 0,8 nm (1487 eV) ile 0,9888 nm (5406 eV) arasındadır. Analizörler yarı küresel tipte olup bu sistemde elektron demeti elektrostatik bir manyetik alanla saptırılarak eğri bir yol izler. Eğriliğin yarıçapı elektronun kinetik enerjisi ve uygulanan alanın büyüklüğüne bağlıdır. Analizör basıncı 10^{-5} torr veya düşük değerde olmalıdır (Ersöz 2010).

Hazırlanan grafen esaslı kağıt elektrotların yapısal analizleri, SPECS EA 300 marka XPS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. X-ışınları kırınımı yöntemi

Elektromanyetik bir ışın bir madde içinden geçtiği zaman maddenin elektronları ile etkileşime girerek saçılmaya uğrar. X-ışınları da bir kristal yüzeyine gönderildiğinde saçılarak kırınıma uğrar. θ açısıyla kristal üzerine gönderilen X-ışınlarının bir kısmı kristal yüzeyindeki atomların elektronları ile etkileşime girerek saçılır, saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka elektronları ile etkileşime girer ve tekrar saçılmaya uğrar ve yine saçılmayan kısım bir alt katmana inerek oradaki atomların elektronları ile etkileşir. Bu olay Şekil 3.23’de gösterilmiştir ve X-ışınları kırınımı (difraksiyonu) olarak bilinir.

X-ışını kırınımı için iki koşul gereklidir: atom tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık olarak ışın dalga boyu ile aynı olmalı ve saçılma yapan merkezler düzgün tekrarlanır katmanlardan oluşmalıdır.



Şekil 3.23. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı

1912 yılında W. L. Bragg X-ışınları kırınımını inceleyerek, θ açısıyla kristal yüzeyine gelen ışının A, X ve Y noktalarından saçılmaya uğratıldığını ve n tam sayı olmak koşuluyla;

$$AX + XY = n\lambda \quad \text{ve} \quad AX = XC = d \sin \theta \quad (3.19)$$

eşitliklerinin yazılabileceğini gösterdi. Burada d kristal katmanları arasındaki uzaklığı gösterir. Kristal yüzeyine θ açısı ile gelen ışın demetinin olumlu girişim yapma şartı;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.20)$$

eşitliği ile gösterilir ve bu eşitlik Bragg denklemi olarak bilinir. X-ışınlarının kristalden yansıtılmış olarak gözlenebilmesi için geliş açısı;

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (3.21)$$

şartını yerine getirmelidir. Diğer açı olasılıkları olumsuz girişim olarak adlandırılır. Örneğe gelen X-ışınları kristal yapıda düzenli şekilde dizilmiş atomların elektronları ile etkileşime girerek saçılmaya uğrar. Bu saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe, X-ışınının dalga boyu ile aynı derecede olduğundan saçılan ışınlar girişim etkisi yapar ve böylece kırınım meydana gelir.

Toz kırınım desenlerinin yorumunda, çizgilerin θ ve 2θ cinsinden pozisyonları ve bağlı şiddetleri dikkate alınır. Bragg eşitliği yardımıyla d mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açı değeri kullanılarak hesaplanabilmektedir. Kristal düzende her bir katmanda bulunan atomların türü ve yansıtma merkezine bağlı olarak çizgi şiddetleri farklılık gösterir. Bu tür analizler yarı deneysel yarı teorik analizlerdir. Çalışma sonucu elde edilen kırınım desenleri, Uluslar arası Kırınım Verileri Merkezinde (International Centre For Diffraction Data) bulunan veri tabanı kullanılarak tanımlanabilir (<http://www.icdd.com>).

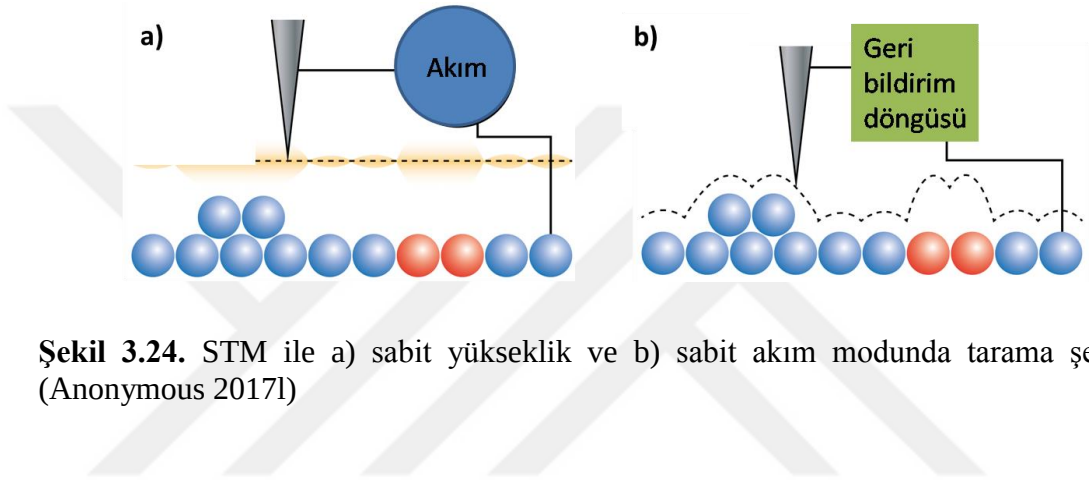
1912 yılında X-ışınları kırınımı keşfedildikten sonra günümüze kadar pek çok alanda yaygın şekilde kullanım imkanı bulmuştur. X-ışınları toz kırınımı yöntemi, katı bir örnekteki bileşiklerin nitel ve nicel analizinde kullanılan en önemli tekniklerden birisidir. Örneğin toz bir numunedeki NaBr ve NaF yüzdeleri rahatlıkla tayin edilebilir. X-ışınları toz kırınımı yönteminin esası, her kristalin madde içinde kırınım modelinin sadece kendine özgü olması temeline dayanır. Elde edilen kırınım desenleri maddenin literatürdeki kırınım desenlerine uyuyorsa (kırınım açıları aynı olmalıdır) örneğin kimyasal yapısı tayin edilebilir.

Hazırlanan grafen esaslı kağıtların yapısal kristal yapı karakterizasyonları için Rigaku marka Mini Flex model XRD cihazı kullanılmıştır.

3.2.8. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)

STM, geliştirilmiş ilk taramalı uç (prob) mikroskobudur. Yöntem, birbirine nanometre boyutunda yaklaştırılan iğne uç ile numune yüzeyi arasında oluşan zayıf elektrik

akımının ölçülmesi temeline dayanır ve yöntemin en önemli dezavantajı örnek yüzeyinin iletken olma zorunluluğudur. Söz konusu akım tünelleme akımı olarak adlandırılır ve uçla örnek arasına bir ön potansiyel uygulanması ile elde edilir. STM ile yüksek vakum değerlerinde çalışılabileceği gibi çeşitli gaz ortamlarında, su veya diğer bazı sıvılar varlığında ve değişik sıcaklık aralıklarında çalışmak mümkündür. Bu durum uygulamada yöntemle önemli avantaj sağlar.

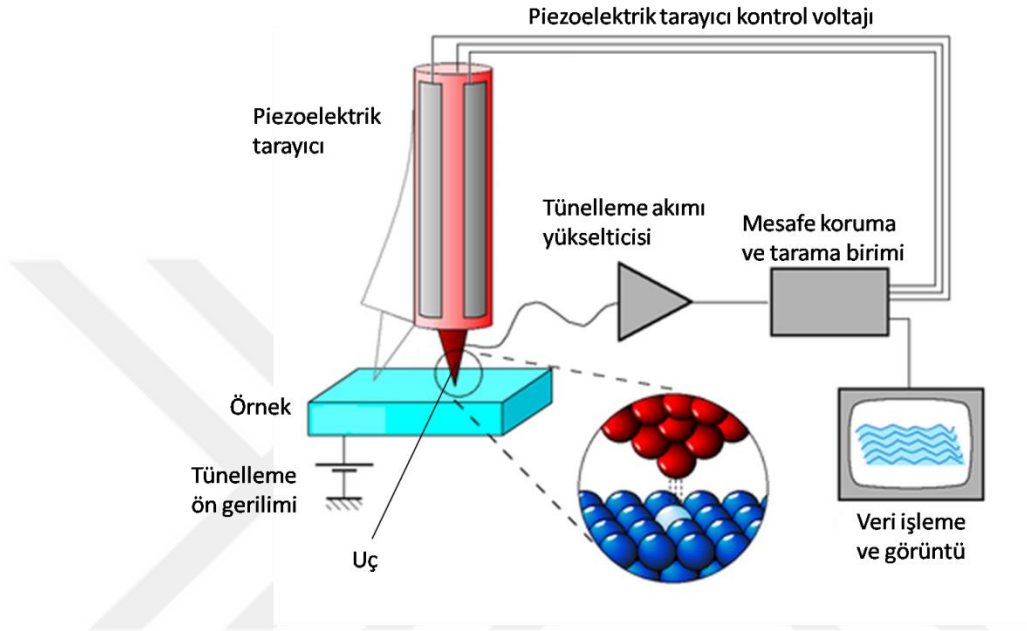


Şekil 3.24. STM ile a) sabit yükseklik ve b) sabit akım modunda tarama şekilleri (Anonymous 2017l)

STM, genellikle iki farklı modda çalışır: sabit yükseklik modu ve sabit akım modu. Sabit yükseklik modunda, örnek yüzeyi sabit bir yükseklikten taranır ve iğne uç ile örnek yüzeyi arasındaki tünelleme akımı ölçülür (Şekil 3.24.a). Uç ile örnek yüzeyi arasındaki mesafe sürekli değiştiğinden tünelleme akımı da değişir. Akımın azalması, bu mesafenin arttığını, dolayısıyla yüzeyin ilgili kısmının çukur olduğunu gösterir. Sabit akım modunda ise tünelleme akımının analiz boyunca sabit kalması sağlanır (Şekil 3.24.b). Bunun için iğne uç ile örnek yüzeyi arasındaki mesafe tüm süreç boyunca bir piezoelektrik tarayıcı yardımıyla korunur. Uç, mesafeyi koruma için yukarı çıktığında yüzeyin bu kısmının tümsek, aşağı indiğinde ise çukur olduğu anlaşılır.

STM cihazı temel olarak tarayıcı iğne uç, piezoelektrik tarayıcı, uzaklık kontrol ve tarama ünitesi, titreşim izolasyon sistemi ve bilgisayardan oluşur (Şekil 3.25). Tarayıcı iğne uç cihazın en önemli parçalarından biridir. Bu uç, platin/iridyum tellerden veya tungsten metalinin elektrokimyasal olarak aşındırılmasıyla hazırlanabilir. Elde edilen görüntünün çözünürlüğünün ve kalitesinin yüksek olması tarayıcı iğne ucun mümkün

olduğunca sivri olmasıyla (idealde en uç kısmında tek metal atomu kalacak şekilde sivriltilmiş) sağlanabilir. Tünelleme akımının örneğe sivri ucun en sonundaki tek bir metal atomu üzerinden akması durumunda atomik ayırıcılık artacaktır.



Şekil 3.25. STM'in şematik gösterimi (Anonymous 2017b)

Hazırlanan grafen esaslı kağıt materyallerin morfolojik karakterizasyonu için Molecular Imaging marka PicoScan model STM/AFM cihazı kullanılmıştır.

3.2.9. Dört nokta direnç ölçümü

İletkenlik ve öz direnç bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesinde ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan öz direnç değeri ve numunenin geometrik yapısı arasında bir ilişki vardır. Bu nedenle öz direncin hesaplanmasında kullanılan Ohm Kanunu;

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.22)$$

eşitliğine, geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü (Resistivity Correction Factor) değeri ilave edilerek öz direnç hesaplanır. Bu düzeltme katsayısı numunenin kalınlığına ve kalınlık geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, kontakların numune üzerinde bulunduğu konuma ve kontakların düzenine bağlı olarak değişir. Malzemelerin öz dirençlerinin belirlenebilmesi için numune içinde bir elektrik alan yaratacak akım kaynağına, bu elektrik alan nedeniyle numune içinde meydana gelen I elektrik akımının şiddetine ve keyfi seçilen herhangi iki nokta arasında meydana gelen V potansiyel düşmesinin belirlenmesine ihtiyaç vardır. Bir maddenin elektriksel direnci, maddenin üzerinden geçen I akımı ve bunun meydana getirdiği V geriliminin oranı ile bulunur.

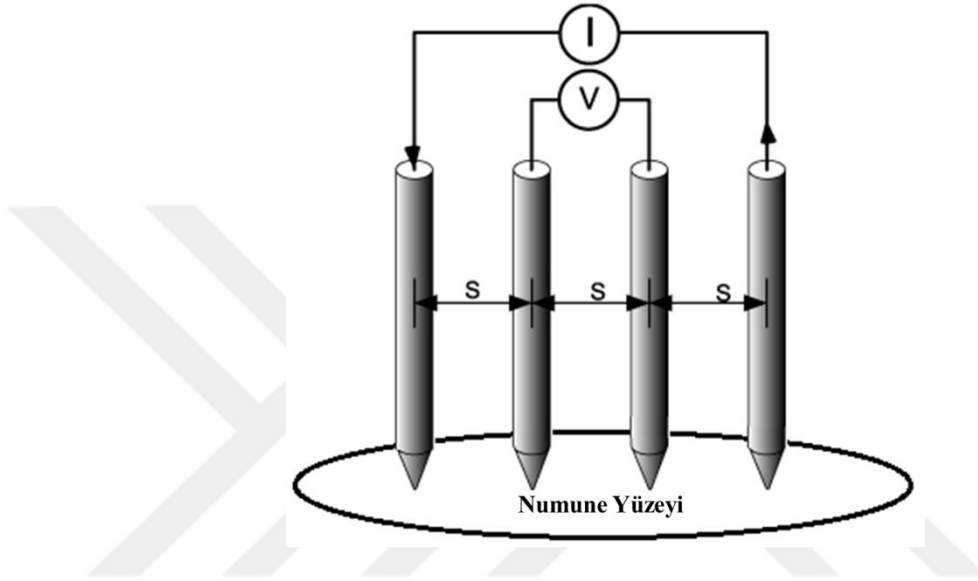
Dört nokta elektriksel iletkenlik ölçme tekniğinde hesaplanan değer sadece numunenin öz direncidir. Bu amaçla kurulan düzenekte kontaklardan ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, diğer ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır (Şekil 3.26). Bu ölçüm tekniğinde öz direnç denklemi aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$\rho = \frac{V}{I} G \quad (3.23)$$

Bu eşitlikte, ρ öz direnç; V potansiyel; I akım ve G numune geometrisine bağlı katsayıdır. Böyle bir ölçüm düzeneğinde ρ öz direnç eşitliğindeki G katsayısı; numune geometrisine, kontakların numune üzerindeki konumuna ve kontaklar arası s mesafesine bağlıdır. Burada s ardışık kontaklar arası mesafedir (Şekil 3.26). Kontakların aynı doğrultuda dizilmeleri en avantajlı ölçüm şekli olacaktır. Uygulamada genel olarak yapılan kontak dizilişi $S=S=S=S$ olan eşit aralıklı düzendir. Bu durumda G faktörünün belirlenmesi ve hesabı daha sadedir.

Dört nokta ölçüm sistemi ile hem ince filmlerin hem de daha büyük hacimli numunelerin dirençleri ölçülebilir. Laboratuvarlarda kullanılan dört nokta ölçüm düzeneği belirli çapa sahip ve birbirinden eşit aralıklarla bulunan tungsten metal uçları içerir. Bu

dört metal uç, ölçüm süresince aşağı-yukarı hareket eden otomatik devrenin birer parçasıdır. Dıştaki iki uca akım sağlamak için yüksek empedanslı bir akım kaynağı kullanılır. Numunenin direncini belirlemek için içteki iki uç arası potansiyeli bir voltmetre ölçer (Şekil 3.26). Tipik uçlar arası mesafe $s \cong 1 \text{ mm}$ 'dir (Tecer 2013).



Şekil 3.26. Dört-nokta uç konfigürasyonunun şematik gösterilişi

Hazırlanan grafen esaslı kağıt materyallerin iletkenlik ölçümleri için dört nokta prob elektrik iletkenlik ölçme tekniği kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

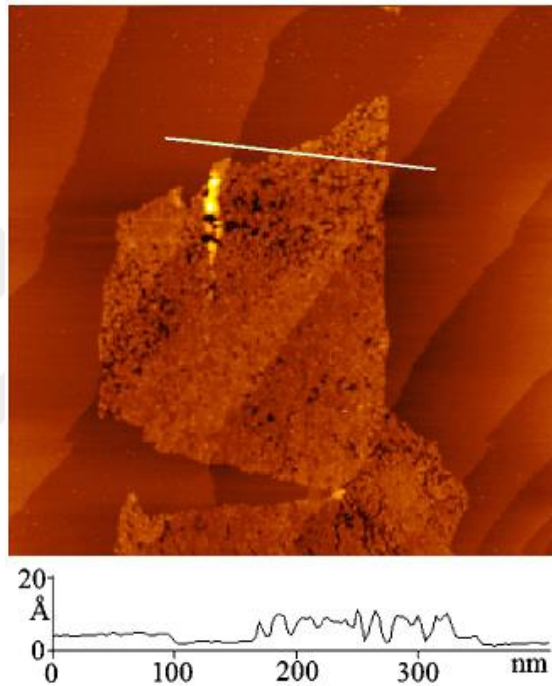
Tez çalışmasında, müstakil rGO/MB/AgNPs kompozit elektrot hazırlanmış ve bu elektrot kullanılarak, MB'nin grafen yüzeyleri üzerinde yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu ile polimerleştirilmesi sonucu müstakil ve esnek rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun eldesi gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun özelliklerini karşılaştırmak amacıyla rGO, rGO/MB ve rGO/AgNPs elektrotları da hazırlanmıştır.

Hazırlanan elektrotların karakterizasyonu için Raman spektroskopisi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopi, X-ışınları difraksiyonu, taramalı tünelleme mikroskopi, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, dönüşümlü voltametri ve konoamperometri teknikleri kullanılmıştır. Bu elektrotların dört nokta iletkenlik ölçümü ile iletkenlikleri; elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği ile elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Müstakil ve esnek rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrot ile NADH'ın amperometrik olarak belirlenmesi, hem standart çözeltide, hem de gerçek numunelerde çalışılmıştır.

4.1. rGO'nun Karakterizasyonu

Hummers metodu ile hazırlanan GO'nun yapısında hidroksil, karbonil ve epoksi gibi oksijenli gruplar bulunmaktadır. Bu gruplar GO'ya hidrofilik özellik katarken aynı zamanda tabakalar arası mesafenin fazla olmasından dolayı elektrik iletkenliğini düşürmektedir (Compton *et al.* 2010). STM tekniğiyle yapılan karakterizasyon çalışmalarında, numunenin iletken olması gerekmektedir. Bu nedenle Hummers metodu ile hazırlanan GO tabakaları HI ile indirgenerek iletkenliği yüksek rGO elde edilmiş ve rGO tabakaları su içerisinde dispers edilmiştir. rGO'nun iletken olması, STM tekniği ile bu yapının morfolojik özelliklerinin incelenmesine olanak sağlamaktadır. Atomik seviyede düz bir yüzeye sahip olan Au(111), morfolojik incelemelerde referans bir yüzey olarak kullanılmaktadır. rGO sulu dispersiyonu Au(111) yüzeyine damlatılmış ve

bir müddet beklenerek kuruması sağlanmıştır. Böylece rGO tabakası Au(111) yüzeyine modifiye edilerek rGO tabakasının STM görüntüsü elde edilmiştir (Şekil 4.1). Şekil 4.1’de verilen rGO modifiye Au(111) yüzeyi incelendiğinde, yaklaşık 300 nm genişlikte bir rGO tabakasının yüzeyde bulunduğu ve kalınlığının ortalama 10 Å olduğu görülmüştür. Bu kalınlığa sahip rGO tabakasının tek tabakadan oluştuğu bilinmektedir (Catharina *et al.* 2010).



Şekil 4.1. rGO modifiye edilen Au(111) yüzeyinin STM görüntüsü

4.2. rGO/poli(MB)/AgNPs Kompozit Kağıt Elektrotun Hazırlanması

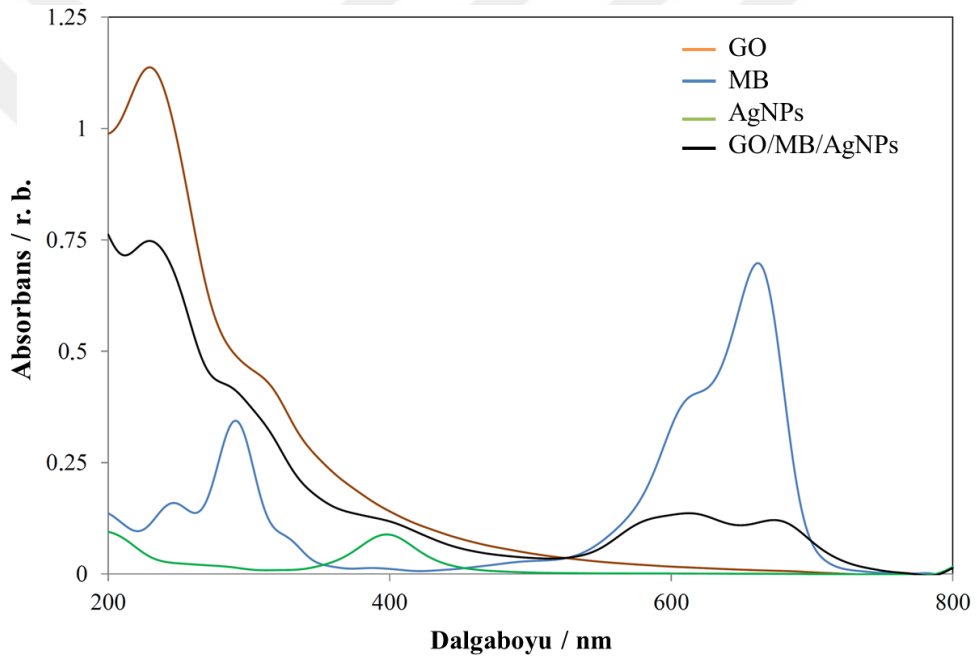
Daha önce de belirtildiği gibi, polimerik maddeler ve nanopartiküllerin katkılanması ile grafen kağıtlara özel işlevsellik kazandırmak mümkündür. Grafen kağıtlara eklenen polimerik maddelerin bu kağıtların elektrokatalitik etkinliğini; nanopartiküllerin ise iletkenliğini artırdığı bilinmektedir (Zhang *et al.* 2016). Tez çalışmasının amacı, NADH dedeksiyonu için esnek amperometrik sensör geliştirmektir. Bu nedenle elde edilecek kağıt bileşimine, uygun polimerik madde katkılanması düşünülmüş ve MB’nin GO ile etkin etkileşiminden dolayı MB maddesinin katkılanması kararlaştırılmıştır.

MB, katyonik yapıya sahip organik bir boyar maddedir (Şekil 1.13). GO'nun karakteristik yapısı ile organik moleküllerin; hidrojen bağı, π - π etkileşimleri, elektrostatik etkileşim ve van der Waals kuvvetleri gibi kovalent olmayan kuvvetler varlığında etkileştiği bilinmektedir (Li *et al.* 2013). MB'nin GO yüzeyinde, yüksek bir adsorpsiyon kapasitesiyle (714 mg/g) adsorbe olduğu rapor edilmiştir. Başlıca adsorpsiyon kuvvetinin elektrostatik etkileşim ve π - π istiflenme etkileşimleri olduğu belirtilmiştir (Yang *et al.* 2011).

GO'nun yalıtkan bir yapıda olduğu, rGO'nun ise düşük bir iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek elektrik iletkenliğine sahip AgNPs, kompozit materyallerin hazırlanmasında tercih edilmektedir (Patole *et al.* 2014). Yapılan tez çalışmasında, esnek amperometrik sensör geliştirilmesi için hazırlanan elektrotun elektriksel iletkenliğini artırmak amacıyla kompozit bileşimine AgNPs eklenmiştir.

Şekil 4.2'de GO dispersiyonu, GO'ya katılan MB çözeltisi, kompozit bileşimine eklenen AgNPs süspansiyonu ve elde edilen GO/MB/AgNPs kompozit karışıma ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları verilmiştir. GO'ya ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde ~233 nm dalga boyunda oluşan ana pikin aromatik C=C bağlarının π - π^* geçişinden kaynaklandığı, ~300 nm'de oluşan absorbans bandının GO yapısının karbonil gruplarından kaynaklanan n- π^* geçişine karşılık geldiği bilinmektedir (Xu *et al.* 2011). MB'ye ait spektrumda, 295 nm ve 665 nm'de MB'nin karakteristik monomer absorbans pikleri görülmüştür. 249 nm ve 615 nm'deki omuz pikleri, sulu çözeltideki MB'nin H-agregat ve dimer oluşumuna karşılık gelmektedir (Zhang *et al.* 2012). AgNPs'ye ait spektrumda ise Ag'nin yüzey plazmon rezonansına karşılık gelen 395 nm dalga boyunda bir absorpsiyon pikinin olduğu belirlenmiştir (Solomon *et al.* 2007). (Yüzey plazmonları, farklı dielektrik sabitine sahip iki ortamın ara yüzeyinde meydana gelen elektron yoğunluk dalgalarıdır. Yüzey plazmonlar, üzerlerine gelen ışık ile etkileşir ve yüzey plazmonların frekansı, gelen ışığın frekansı ile eşleştiğinde rezonans oluşur.) GO/MB/AgNPs kompozit karışıma ait spektrumda, GO, MB ve AgNPs'e ait pikler görülmekle beraber MB'ye ait absorpsiyon piklerinin genişlediği, omuz pikinin ise artan şiddetle 575 nm'ye kaydığı belirlenmiştir. H-agregat

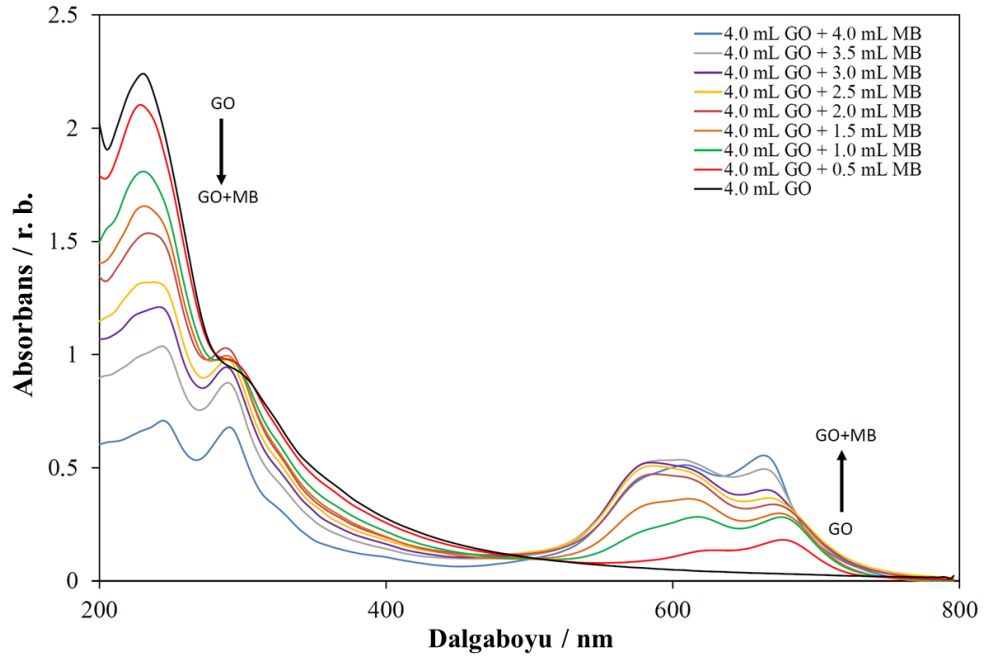
absorpsiyon bandının maviye yani daha yüksek enerjili bölgeye kayması, moleküler uyarılma teorisine göre GO tabakaları ve MB molekülü arasındaki π - π etkileşmesi sonucu MB molekülündeki π - π^* geçiş enerjisini artırdığı ve dolayısıyla GO tabakaları yüzeyinde H-agregat yapısının olduğu şeklinde düşünülmektedir. Monomere ait absorpsiyon bandının şiddetindeki düşüş, kompozit karışımda serbest kalan MB moleküllerinin azaldığını ve çoğu MB molekülünün GO tabakaları üzerinde agregasyona uğradığını doğrulamaktadır. Bu durum, MB ve GO tabakaları arasındaki kuvvetli etkileşim ile MB'nin GO tabakaları üzerinde adsorpsiyonunu göstermektedir.



Şekil 4.2. GO dispersiyonu, MB çözeltisi, AgNPs süspansiyonu ve GO/MB/AgNPs kompozit karışımına ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

Hazırlanan kompozit karışım için GO/MB bileşim oranı da UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenmiştir. 4,0 mL 0,1 mg/mL GO dispersiyonu üzerine 0,1 mM MB çözeltisinden farklı hacimlerde (0,0 mL, 0,5 mL, 1,0 mL, 1,5 mL, 2,0 mL, 2,5 mL, 3,0 mL, 3,5 mL ve 4,0 mL) ilave edilerek hazırlanan kompozit karışımlar için alınan UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.3'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, 4,0 mL GO süspansiyonu için alınmış veride 233 nm'de GO'ya ait şiddetli bir pik görülmektedir. 4,0 mL GO süspansiyonuna 0,5 mL

MB eklenmesiyle hazırlanan kompozite ait spektrumda, ~665 nm’de MB monomerine ait pik ve ~615 nm’de ise yine MB’ye ait omuz piki görülmektedir. GO süspansiyonuna eklenen MB miktarı arttıkça, ~575 nm’deki H-agreagat bandının belirginleştiği görülmektedir. Bununla beraber eklenen MB miktarı arttıkça, MB moleküllerinin GO tabakaları üzerinde adsorbe olduğu, dolayısıyla MB’ye ait olan piklerin şiddeti artarken GO’ya ait olan pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. 4,0 mL GO+2,5 mL MB ve 4,0 mL GO+3,0 mL MB süspansiyonlarına ait olan spektrumlar incelendiğinde, 620 ve 665 nm’de MB’ye ait olan piklerin şiddetlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu oranlarda GO tabakaları üzerine adsorbe olan MB molekülleri maksimum miktardadır. Bundan sonraki eklemelerde MB monomerine ait 665 nm’deki pik şiddetinin belirgin şekilde artışı, GO tabakaları üzerine adsorbe olmadan kalan MB moleküllerinin ortamda serbest halde kaldığını göstermektedir. Buna göre kompozit elektrot hazırlanması için GO/MB kompozit karışım hacim oranları karşılaştırıldığında, GO tabakaları üzerine adsorbe olan MB moleküllerinin maksimum miktarda olduğu en uygun GO/MB kompozit karışım hacim oranının 4,0 mL GO+2,5 mL MB olduğu belirlenmiştir.

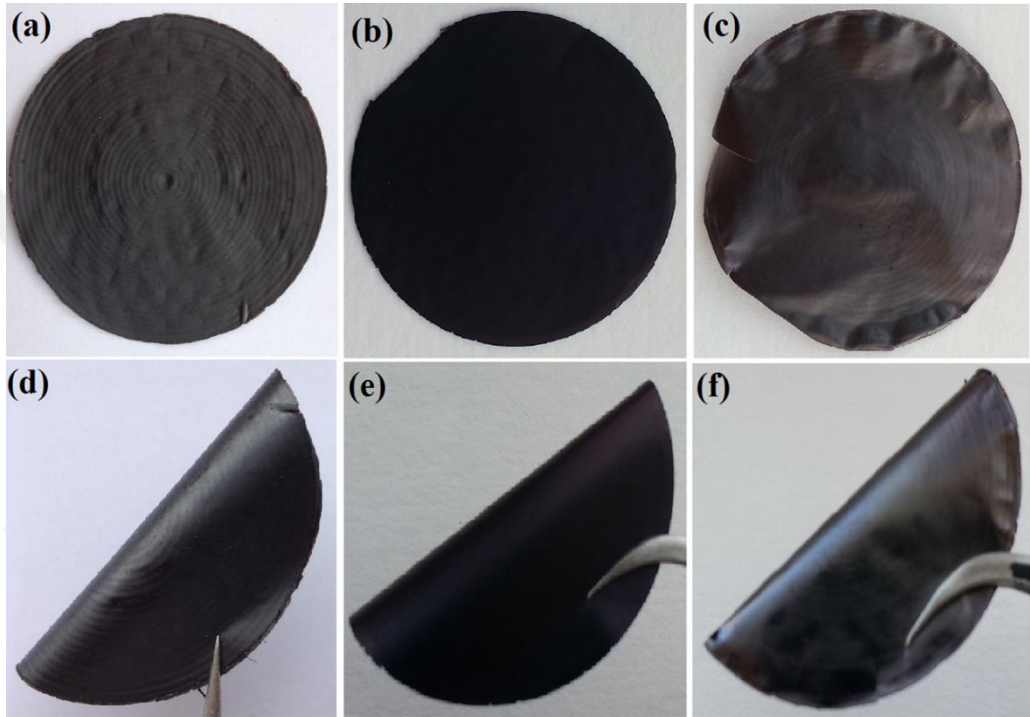


Şekil 4.3. 0,1 mg/mL GO dispersiyonu ve 0,1 mM MB çözeltisi kullanılarak farklı hacim oranlarında hazırlanan GO/MB kompozit karışımlarına ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

Bu sonuçlar doğrultusunda, kompozit elektrot için GO/MB kompozit karışım hacim oranı 4,0 mL GO+2,5 mL MB olarak tespit edilmiş ve çalışmalara bu oran üzerinden devam edilmiştir. Bu oran kullanılarak hazırlanacak GO/MB kompozit karışımlarında konsantrasyon aynı oranda artırılarak, 40 mL GO (1,0 mg/mL)+ 25 mL MB (1,0 mM) hacim oranları kullanılarak hazırlanmıştır.

Daha önce de belirtildiği gibi elektriksel iletkenliğini artırmak amacıyla kompozit bileşimine AgNPs eklenmesi planlanmış ve kompozit ortamına 40 mL 0,25 mM AgNPs süspansiyonundan ilave edilmiştir. Bu durumda elektrot bileşimi; 40 mL GO (1,0 mg/mL)+ 25 mL MB (1,0 mM)+ 40 mL AgNPs (0,25 mM) olarak belirlenmiş ve bu oranlarda karıştırılan kompozit karışım 1 saat ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ultrasonikasyon işlemi yardımıyla GO tabakaları ile MB moleküllerinin ve AgNPs'nin iyi bir şekilde etkileşmesi sağlanmıştır. Elde edilen kompozit karışım vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak membran üzerinden filtre edilmiş (Şekil 3.9) ve filtrasyon işleminden sonra membran üzerinde oluşan kompozit kağıt bol miktarda distile su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi, GO tabakaları üzerine adsorbe olmadan kalan MB moleküllerinin ve AgNPs yapılarının kompozit yapıdan uzaklaşmasını sağlamaktadır. Membran üzerindeki kompozit kağıt, atmosfer koşullarında kurutulmuş ve böylece membrandan kolaylıkla ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen kağıt, GO/MB/AgNPs kompozit kağıt olarak isimlendirilmiştir. Bu kompozit kağıdın oldukça esnek olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.4.d). GO/MB/AgNPs kompozit kağıdın elektrot olarak kullanımı düşünüldüğü için indirgenmesi dolayısıyla iletken hale getirilmesi gerekmektedir. İndirgeme işlemi, HI çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilerek kimyasal indirgeme prosedürü ile gerçekleştirilmiştir (Xiao *et al.* 2012). İndirgeme sonrası elde edilen kompozit kağıt, rGO/MB/AgNPs kompozit kağıt olarak isimlendirilmiş ve sırasıyla bol miktarda distile su ve etanol ile yıkanmıştır. Yıkama sonrası, rGO/MB/AgNPs kompozit kağıt etanol çözeltisinde yarım saat sonikasyon işlemine tabi tutulmuş ve böylece kompozit yapıya difüze olmuş HI moleküllerinin uzaklaşması sağlanmıştır. Elde edilen rGO/MB/AgNPs kompozit kağıdın, GO/MB/AgNPs kağıdın ve karşılaştırma yapmak amacıyla aynı prosedür ile hazırlanan GO kağıdın fotoğrafları Şekil 4.4'de verilmiştir.

GO/MB/AgNPs kağıt HI ile indirgenip rGO/MB/AgNPs kağıdı elde edildiğinde, indirgenmiş kompozit kağıdın renginin metalik gri olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.4.c,f). Ayrıca her bir kağıdın esnek ve dayanıklı olduğu, bu kağıtların kıvrılarak alınan fotoğraflarından anlaşılmaktadır. Esneklik, rGO/MB/AgNPs kağıdın birçok farklı alanda kullanılabilmesi için büyük avantaj sağlamaktadır.



Şekil 4.4. GO (a, d), GO/MB/AgNPs (b, e), rGO/MB/AgNPs (c, f) kağıtlara ait fotoğraflar

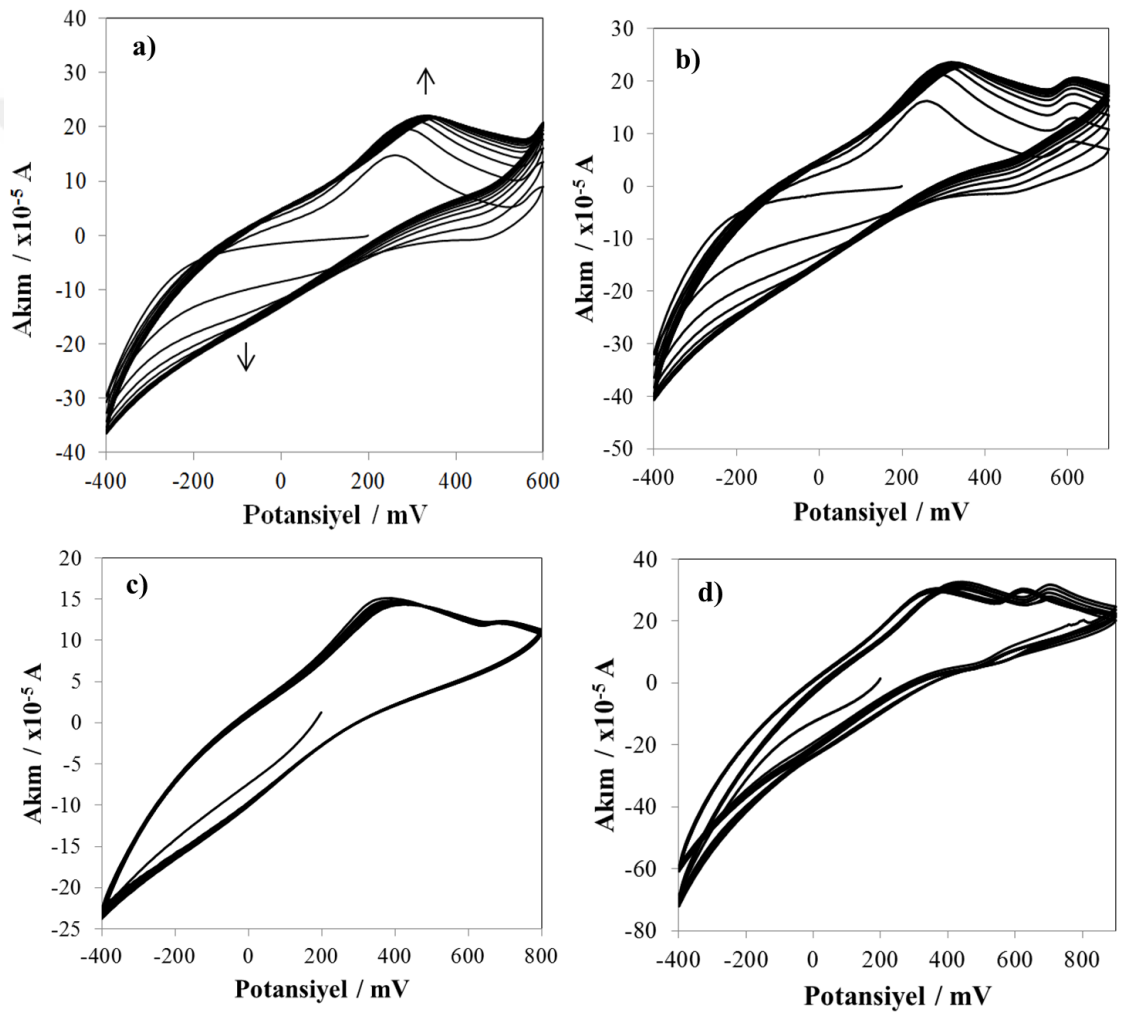
Tez kapsamında, rGO/MB/AgNPs kompozit kağıdın, NADH'ın belirlenmesi için elektrokimyasal sensör çalışmalarında kullanılması amaçlanmıştır. Literatürde yer alan elektrokimyasal sensör çalışmalarında genel olarak yapılan uygulama, bir elektrot yüzeyini polimer ince filmi ile veya farklı materyaller ile modifiye etmektir. Bu tarz elektrokataliz uygulamalarında esas olan elektrotun yüzey özellikleri olduğundan, yüzeye kaplanan polimerin özellikleri önemlidir. Poli(MB)'nin NADH'ın elektrooksidasyon potansiyelini düşürdüğü, grafen tabakalarının yüksek elektroaktif yüzey alanı sağladığı ve AgNPs'nin elektriksel iletkenliği artırdığı düşünüldüğünde, kompozit kağıdın bileşiminde bulunan bu maddelerin üstün özelliklerinin birlikte ortaya

çıkarak sinerjik etki oluşturmaları ve rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıdın NADH'ın amperometrik dedeksiyonunda etkili olacağı öngörülmüştür. MB içeren çözelti ortamından elektropolimerizasyon işlemi, MB içermeyen rGO/AgNPs gibi hibrit bir elektrot ile gerçekleştirilebilir. Ancak hazırlanan rGO/MB/AgNPs elektrot, farklı bileşenlerden oluşan kompozit bir elektrot ve bu kompozit elektrot MB moleküllerini içermektedir. Bu nedenle elde edilen rGO/MB/AgNPs kompozit kağıdın içerdiği MB'nin grafen yüzeyleri üzerinde yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu ile polimerleştirilmesi ve rGO/poli(MB)/AgNPs elde edilmesi düşünülmüştür.

rGO/MB/AgNPs kompozit kağıdın içerdiği MB'nin grafen yüzeyleri üzerinde yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu ile polimerleştirilmesi için üç elektrotlu hücre sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde rGO/MB/AgNPs kompozit kağıt uygun boyutlarda ($\sim 0,5 \times 3 \text{ cm}^2$) kesilerek çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, karşıt elektrot olarak ise platin tel elektrot kullanılmıştır. MB boyar maddesinin polimerleşmesi için bazik ortamın gerekliliği daha önce grubumuz tarafından yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Kaplan *et al.* 2010, Dağcı and Alanyalıoğlu *et al.* 2011). Dolayısıyla hazırlanan hücre sisteminde 0,2 M PBS (pH:9,0) kullanılmış, bu çözelti içerisinde dönüşümlü voltamogram alınarak MB'nin grafen yüzeyleri üzerinde yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu ile polimerleştirilmesi gerçekleştirilmiştir.

0,2 M PBS (pH:9,0) içerisinde, rGO/MB/AgNPs kompozit kağıt elektrotta bulunan MB moleküllerinin grafen yüzeyleri üzerinde yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu için farklı üst oksidasyon potansiyellerinden dönülerek alınmış dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.5'te gösterilmiştir. MB moleküllerinin elektropolimerizasyonu için önemli parametrelerden birisi potansiyel aralığı ve özellikle üst oksidasyon potansiyelidir (Dilgin *et al.* 2012). Kompozit kağıt elektrottaki MB türlerinin radikalik karbokasyon oluşturmaları için uygun bir oksidasyon potansiyelinden dönülmesi gerekmektedir. Eğer üst oksidasyon potansiyeli yeteri kadar büyük olmaz ise MB molekülüne ait olan radikaller oluşmayacağı için polimerleşme gerçekleşmeyecektir. Fakat çok yüksek pozitif potansiyellere ulaşırsa aşırı oksidasyondan dolayı oluşan polimerik yapının

bozulacağı bilinmektedir (Karyakin *et al.* 1993). Şekil 4.5'deki voltamogramlar incelendiğinde, üst oksidasyon potansiyel değeri arttığında polimerleşmede herhangi bir farklılık görülmemiştir. Ancak 800 mV potansiyel değerinden daha pozitif potansiyellerde aşırı oksidasyon olduğu ve polimer oluşumunun bozulduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla kompozit kağıt elektrot yüzeyindeki MB türlerinin radikalik karbokasyon oluşturması için en uygun üst oksidasyon potansiyel değeri 600 mV olarak seçilmiştir (Şekil 4.5.a).



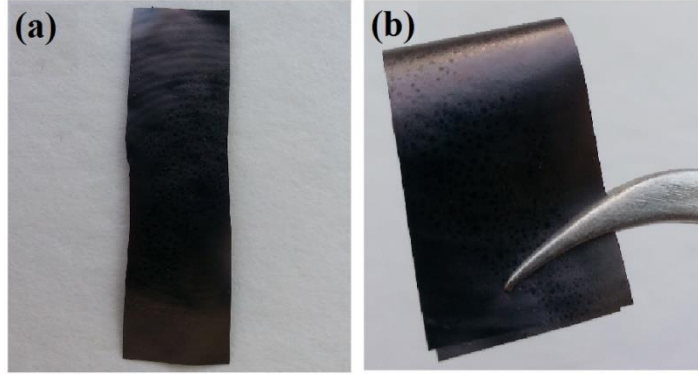
Şekil 4.5. 0,2 M PBS (pH:9,0) içerisinde, rGO/MB/AgNPs kompozit kağıt elektrotta bulunan MB moleküllerinin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu için; a) 0,6 V, b) 0,7 V, c) 0,8 V ve d) 0,9 mV üst oksidasyon potansiyellerinden dönülerek alınmış dönüşümlü voltamogramlar
*Tarama hızı:50 mV/s

Şekil 4.5.a'daki MB moleküllerinin grafen yüzeyleri üzerinde yüzey sınırlı elektropolimerizasyonuna ait dönüşümlü voltamogram, 200 mV potansiyel değerinden

başlanıp, negatif yönde -400 mV potansiyel değerine, pozitif yönde 600 mV potansiyel değerine ulaşılarak -400–600 mV potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında, 15 dönüşüm ile elde edilmiştir. Voltamogram incelendiğinde, 200 mV potansiyelden başlanarak negatif yöne doğru tarama yapıldığında, yaklaşık -100 mV'da katodik bir pik ve pozitif yönde yapılan taramada ise 250 mV'da anodik bir pik görülmüştür. Bu katodik ve anodik pikin, elektrot yüzeyinde bulunan MB monomer türlerinin indirgenme ve yükseltgenme piklerine karşılık geldiği düşünülmektedir. ~550 mV potansiyel değerinden sonra oluşan akım artışı, MB monomerlerinin radikalik karbokasyon oluşumuna karşılık gelmektedir (Schlereth *et al.* 1995). Tarama sayısı arttıkça rGO/MB/AgNPs kompozit kağıt elektrotu üzerindeki MB moleküllerinin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu gerçekleşmektedir. Bunun sonucu olarak anodik ve katodik piklerin arttığı ve bu piklere ait potansiyel değerlerinin daha yüksek potansiyel değerlerine kaydığı gözlenmiştir.

Anodik pikin potansiyel değeri, ilk taramaya göre kaymış ve 330 mV potansiyel değerine ulaşmıştır. Belli sayıda tarama sonrası pik akımının daha fazla artmadığı görülmüştür. Bunun nedeni kompozit elektrot yüzeyinde bulunan MB molekülleri miktarının sınırlı olmasıdır. Yüzeyde bulunan MB moleküllerinin tamamı polimerleştğinde, polimerleşme işlemi bitmiş dolayısıyla pik akımı sabit kalmıştır. Bu tip voltametrik davranışlar, elektropolimerizasyon işlemlerinde görülmektedir ki bu da elektrot yüzeyinde bulunan MB moleküllerinin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonunu kanıtlamaktadır (Dağcı and Alanyalıoğlu *et al.* 2011). 15 dönüşüm sonunda elde edilen elektrot, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrot olarak adlandırılmıştır. Bu elektrot saf su ile yıkanmış, oda sıcaklığında kurutulmuş ve böylece daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

Elde edilen rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun fotoğrafı Şekil 4.6'da verilmiştir. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun yüzey sınırlı elektropolimerizasyon işleminden sonra da esnekliğini koruduğu görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi esneklik, dedeksiyon çalışmalarında olduğu gibi diğer alanlarda da kullanım kolaylığı ve avantaj sağlamaktadır.



Şekil 4.6. (a, b) rGO/poli(MB)/AgNPs kağıdına ait fotoğraflar

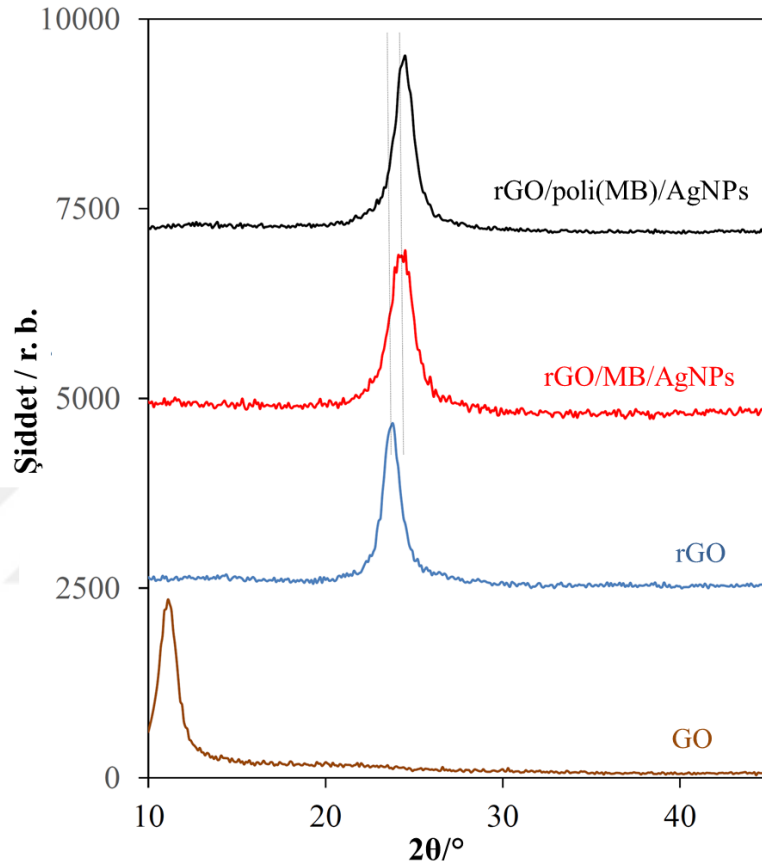
4.3. rGO/poli(MB)/AgNPs Kompozit Kağıt Elektrotun Karakterizasyonu

Tez kapsamında hazırlanan rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun karakterizasyonu için XRD, SEM, Raman, XPS ve iletkenlik ölçüm teknikleri kullanılmış ve rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun özellikleri GO, rGO, rGO/MB/AgNPs gibi grafen esaslı kağıtlar ile karşılaştırılmıştır.

4.3.1. XRD

Grafen esaslı kağıt elektrotların kristal yapılarını ve grafen tabakaları arasındaki mesafeyi belirlemek için XRD spektrumu çok tercih edilen bir analiz yöntemidir. Şekil 4.7’de GO, rGO, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıtlara ait XRD spektrumları görülmektedir. GO kağıta ait XRD spektrumu incelendiğinde yaklaşık $11,3^\circ$ ’de karakteristik GO (002) kristal yapısına karşılık gelen kırınım piki ortaya çıkmaktadır (JCPDS kart no: 411487). GO kağıt, vakum filtrasyon işlemi ile GO yapılarının tabaka-tabaka sıralanması sonucu elde edilir. GO tabakalarının düzenlenme boyutunu ve tabakalar arası mesafeyi belirlemek için 3.21’de verilen Bragg eşitliği ($n\lambda=2d\sin\theta$) kullanılmış ve GO tabakaları arasındaki mesafe $\sim 0,78$ nm olarak bulunmuştur. $11,3^\circ$ ’de GO (002) kristal yapısına karşılık gelen kırınım piki, grafitte $26,35^\circ$ ’de görülmektedir. Grafitin tabakalar arası mesafesi ise $0,34$ nm’dir (Compton *et al.* 2010). Grafit ile karşılaştırıldığında, GO’da tabakalar arası mesafenin daha fazla

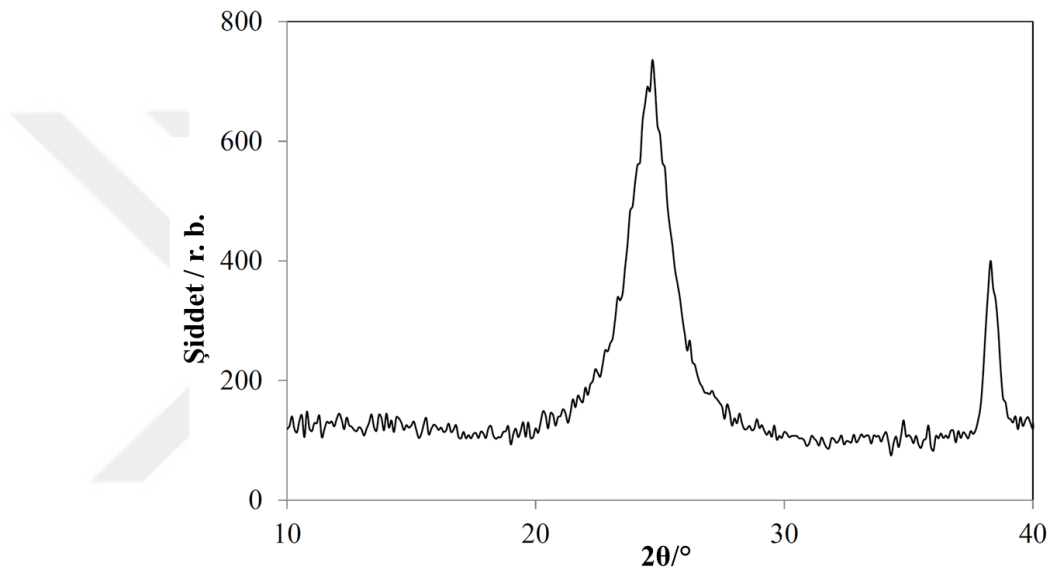
olduğu ve tabakalar arası mesafe artışının GO tabakalarında bulunan hidroksil, karboksil ve epoksi fonksiyonel gruplarından kaynaklandığı bilinmektedir. İndirgeme işlemi sonrası elde edilen rGO kağıtta, (002) kırınım piki $23,9^\circ$ 'de görülmüş ve tabakalar arası mesafe 0,37 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. GO, rGO, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıtlara ait XRD verileri

Bu durum, GO tabakalarında bulunan oksijen içerikli grupların, HI ile kimyasal indirgeme işlemi sonrasında azaldığını göstermektedir (Pei *et al.* 2010). rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıtlara ait XRD verileri incelendiğinde, grafene ait (002) kırınım pikinin daha yüksek 2θ değerlerine kaydığı ($24,8^\circ$) ve tabakalar arası mesafenin 0,36 nm olduğu bulunmuştur. Bu durumun, grafen tabakaları arasında MB ve AgNPs türlerinin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı zamanda MB'nin yüzey sınırlı electropolimerizasyonu,

rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıda ait XRD spektrumundaki grafinin (002) kırınım pikinin daha yüksek 2θ değerlerine kaymasına yol açmıştır. Elektropolimerizasyon sonrası rGO tabakaları arasında oluşan poli(MB) yapısının, rGO tabakalarını daha düzenli hale getirerek tabakaların birbirine daha da yaklaşmasını dolayısıyla tabakalar arası mesafenin azalmasını sağladığı düşünülmektedir (Wang *et al.* 2012; Das *et al.* 2015).



Şekil 4.8. 20 kat fazla oranda eklenen AgNPs süspansiyonu ile hazırlanan rGO/MB/AgNPs kompozit kağıda ait XRD verisi

rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıtlara ait XRD verilerinde AgNPs'ye ait herhangi bir pik görülmemiştir. Şekil 3.8.b'deki Au(111) elektrot üzerinde bulunan AgNPs'ye ait SEM görüntüsünde, AgNPs'nin ortalama partikül boyutunun 40 nm'nin altında olduğu belirlenmiştir. GO/MB/AgNPs kompozit karışımın vakum filtrasyonu sırasında partikül boyutu küçük olan AgNPs'nin 200 nm por çapına sahip membrandan geçebileceği göz ardı edilmemelidir. Ayrıca, kompozit bileşiminde bulunan AgNPs miktarı oldukça düşüktür. Bu iki nedenden dolayı rGO/MB/AgNPs kağıt elektrotta AgNPs'ye ait difraksiyon piklerinin ortaya çıkmadığı tahmin edilmektedir. Bu durumu daha iyi anlayabilmek için, daha yüksek AgNPs süspansiyonu (20 kat) ilave edilerek hazırlanan kompozit karışımdan elde edilen kağıt elektrot için

XRD çalışması yapılmıştır (Şekil 4.8). Bu çalışmaya ait Şekil 4.8'deki XRD verisi incelendiğinde, 24,8°'de karakteristik rGO (002) kristal yapısına karşılık gelen kırınım pikinden farklı olarak 38,4°'de Ag'nin yüzey merkezli kübik düzleminde Ag (111) kristal yapısına karşılık gelen kırınım pikinin olduğu belirlenmiştir (JCPDS 04-0783). Karakteristik rGO (002) kırınım pikinin 23,9°'den 24,8°'ye kayması grafen tabakaları arasındaki düzenin değiştiğini ve farklı bir kompozit yapının oluştuğunu desteklemektedir.

AgNPs miktarı artırılarak hazırlanan kompozit kağıdın bileşiminde AgNPs miktarının arttığı, XRD verisinde gözlenmekle beraber hazırlanan rGO/MB/AgNPs kompozit kağıdın kırılğan bir özellik sergilediği belirlenmiştir (Şekil 4.9). Şekil 4.9'daki fotoğrafta AgNPs miktarı artırılarak hazırlanan kompozit kağıdın esneklik özelliğini yitirdiği ve kolayca parçalandığı görülmektedir.

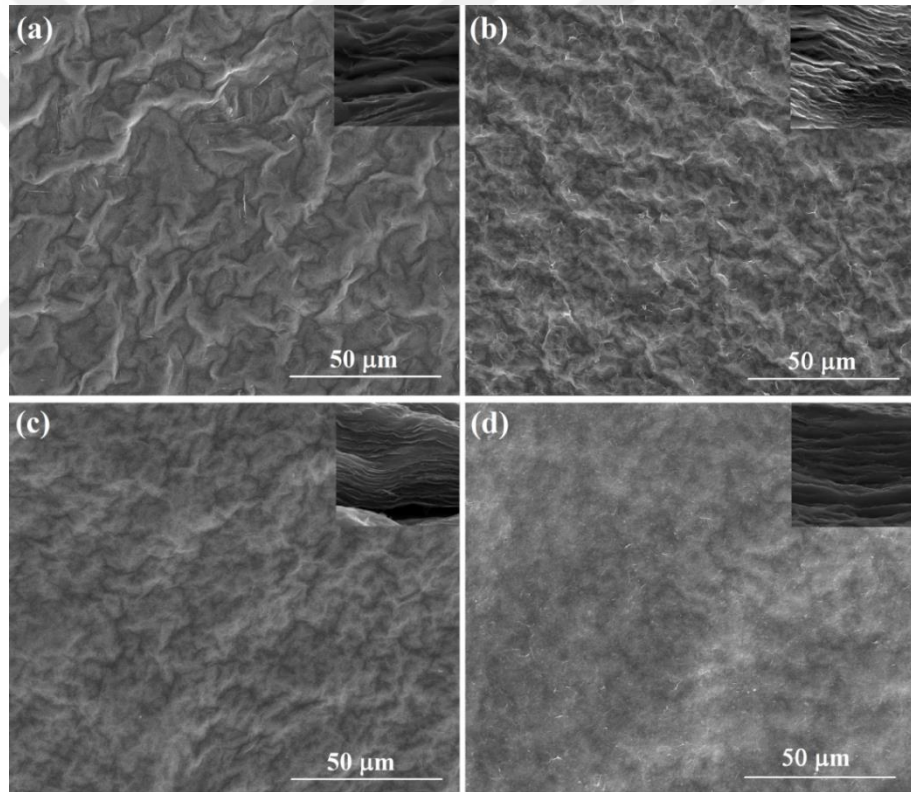


Şekil 4.9. 20 kat fazla oranda eklenen AgNPs süspansiyonu ile hazırlanan rGO/MB/AgNPs kompozit kağıdın fotoğrafı

rGO/MB/AgNPs kompozit kağıt, elektrot olarak kullanıldığı için, kırılğan olması büyük bir dezavantaj sağlamaktadır. Bu nedenle kompozit kağıda katkılanan AgNPs çözelti miktarının (40 mL, 0,25 mM) elektrokimyasal çalışmalar için yeterli iletkenliği sağladığı belirlenmiş ve kompozit kağıtların hazırlanmasında bu miktar kullanılmıştır.

4.3.2. SEM

Hazırlanan grafen esaslı kağıt elektrotların yüzey karakterizasyonu için SEM tekniği kullanılmıştır. Şekil 4.10'da rGO, rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtlara ait yüzey ve yan kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Tüm görüntülerde grafenin karakteristik kırışık yapısı ortaya çıkmaktadır. Bununla beraber, eklenen MB ve AgNPs'nin yapıya bir yoğunluk kattığı ve yapıdaki kırışıklık miktarının azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.10.b ve c).



Şekil 4.10. a) rGO, b) rGO/MB, c) rGO/MB/AgNPs ve d) rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtlara ait SEM görüntüleri

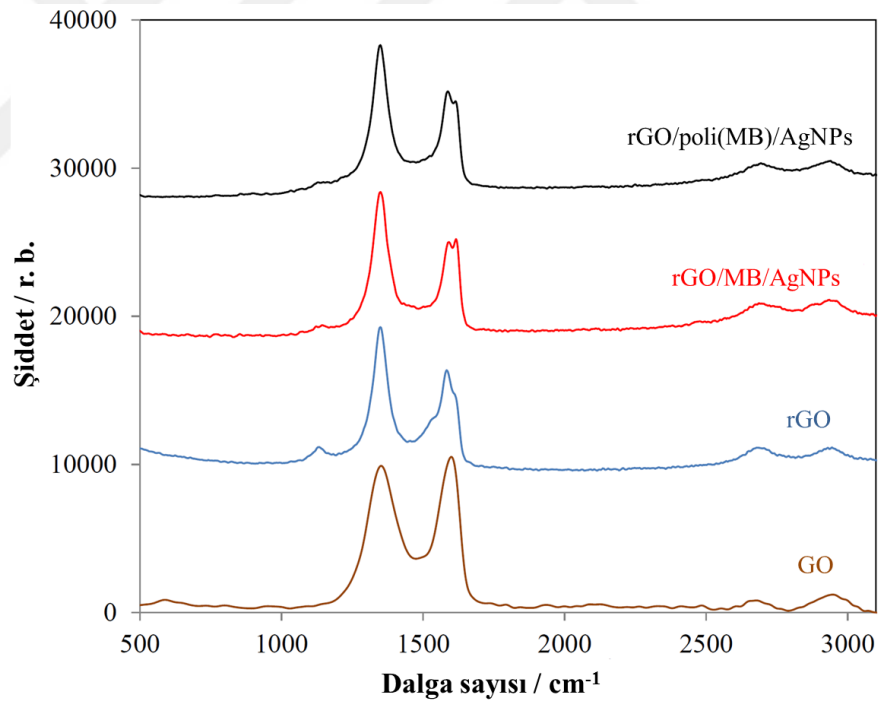
*İç görüntüler her numunenin yan kesitine aittir. (Boyutları 10 μm x 10 μm 'dir)

rGO kağıdın yan kesit görüntüsü (Şekil 4.10.a iç görüntü) ile kıyaslandığında, rGO/MB ve rGO/MB/AgNPs kağıtlarına ait yan kesit görüntülerinde (Şekil 4.10.b ve c'deki iç görüntüler), yapıya eklenen MB ve AgNPs'nin yapıyı daha düzenli hale getirdiği net bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.10.d'deki rGO/poli(MB)/AgNPs kağıda ait SEM

görüntüsü incelendiğinde, yüzey sınırlı elektropolimerizasyon işlemi sonucu yüzeyin polimerik bir film ile kaplanması nedeniyle, yüzeydeki kırışıklık miktarının azaldığı, yanal kesit görüntüsünde (Şekil 4.10.d'deki iç görüntü) ise grafen tabakalarının daha sık istiflendiği gözlenmiştir.

4.3.3. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi karbon esaslı materyalleri karakterize etmek için kullanılan güçlü tekniklerden birisidir. Raman spektroskopisi ile karbonun kristal yapısının düzeni hakkında bilgi alınabilmektedir (Xie *et al.* 2012). rGO, rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtlarına ait Raman spektrumu Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. GO, rGO, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtlarına ait Raman spektrumu

İstiflenmiş grafen katmanları içeren grafitik materyallerin kafes titreşimleri (fononlar) ile oluşan Raman sinyalleri, yapısal bozukluk dereceleri (kusurlar) hakkında bilgi verir (Bokobza *et al.* 2014). D ve D' bandları, altı karbon atomlu halkaların nefes alma

modlarından kaynaklanır ve aktivasyonu için bir kusur gerektirir. Dolayısıyla D ve D' bandlarının varlığı, grafen tabakalarındaki kusurları ve karbon kafesindeki düzensizlikleri gösterir (Cancado *et al.* 2011). G bandı ise sp^2 karbonunun E_{2g} fonon saçılma moduna karşılık gelir ve grafen kafesine ait halka ve zincirdeki tüm sp^2 atom çiftlerinin düzlem içi titreşimini gösterir. D ve G bantlarının şiddet oranları (I_D/I_G) ise grafitik materyallerdeki kusurlu yapıların yoğunluğu hakkında bilgi verir. 2D bandı, D bandının iki kat dalga sayısında (overtone) meydana gelen titreşimdir ve grafen gibi sp^2 karbon yapısına sahip maddelerin tabakalar arası düzeni ve tabaka sayısı hakkında bilgi verir. Tek tabaka grafende keskin ve şiddetli bir 2D piki gözlenirken çok tabakalı grafende 2D pikinin daha yayvan ve düşük şiddetli olduğu bilinmektedir (Ferrari 2007).

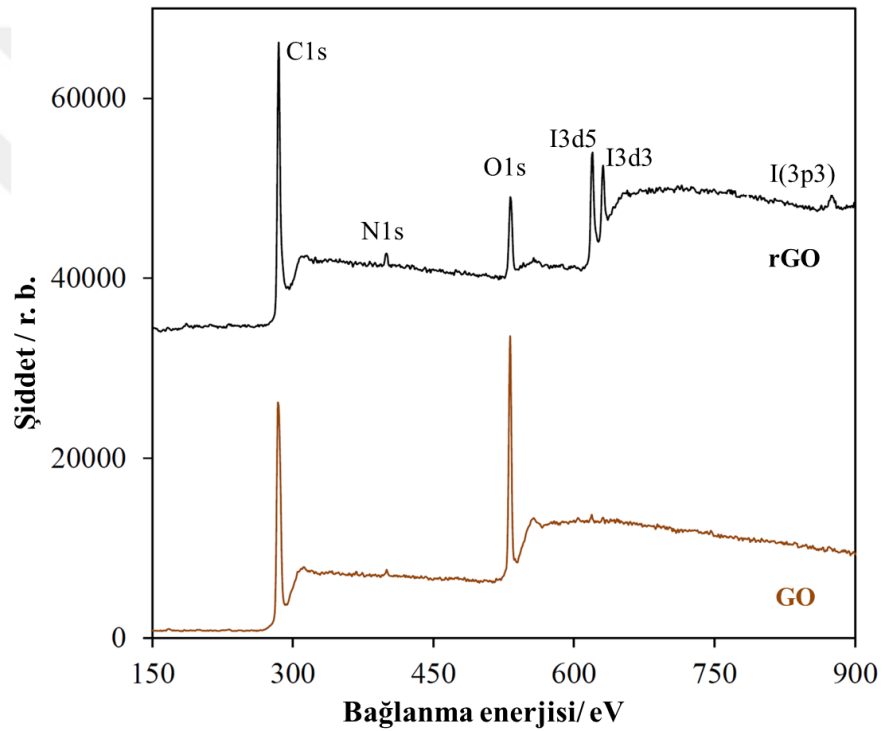
Şekil 4.11'deki GO'ya ait Raman spektrumu incelendiğinde 1365 cm^{-1} (D bandı) ve 1610 cm^{-1} (G bandı) dalga sayısında iki şiddetli pik ve 2710 cm^{-1} (2D bandı) dalga sayısında da bir pik gözlenmiştir. 1625 cm^{-1} dalga sayısındaki omuz piki (D' bandı), GO kağıtta gözlenmezken diğer tüm kağıtlarda gözlenmiştir. İndirgeme işleminden sonra elde edilen kağıtlarda D' pikinin varlığının, HI ile kimyasal indirgeme işlemi sonrası oksijenli grupların azalması sonucu yapıda ortaya çıkan kusurlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Raman spektrumunda, tüm kağıtların hemen hemen aynı dalga sayısında aynı piklere sahip olduğu görülmektedir. Hazırlanan kağıtların kusur oranlarını karşılaştırmak için I_D/I_G oranları hesaplanmıştır. I_D/I_G oranı GO için 0,95; rGO için 1,49; rGO/MB/AgNPs için 1,54 ve rGO/poli(MB)/AgNPs için 1,52'dir. Buna göre yapıya MB ve AgNPs eklenmesiyle oluşan kağıtlarda, rGO kağıda göre I_D/I_G oranı dolayısıyla kusur yapısı artmıştır. MB moleküllerinin indirgenmesiyle lökoMB yapısının oluştuğu bilinmektedir (Şekil 1.14). HI ile indirgeme işlemi sırasında, kompozit kağıtta bulunan GO'nun yanında MB moleküllerinin de indirgendiği ve sade GO kağıda göre indirgenme veriminin azalmasından dolayı I_D/I_G oranında bir artış olduğu düşünülmektedir. rGO/poli(MB)/AgNPs ve rGO/MB/AgNPs kağıtlarının I_D/I_G oranları karşılaştırıldığında, I_D/I_G oranının 1,54'ten 1,52 düştüğü görülmüştür. Yüzey sınırlı elektropolimerizasyon sonucu elde edilen rGO/poli(MB)/AgNPs kağıdın I_D/I_G

oranındaki azalma, elektropolimerizasyon sonucu kusurların bir miktar azaldığını göstermiştir.

4.3.4. XPS

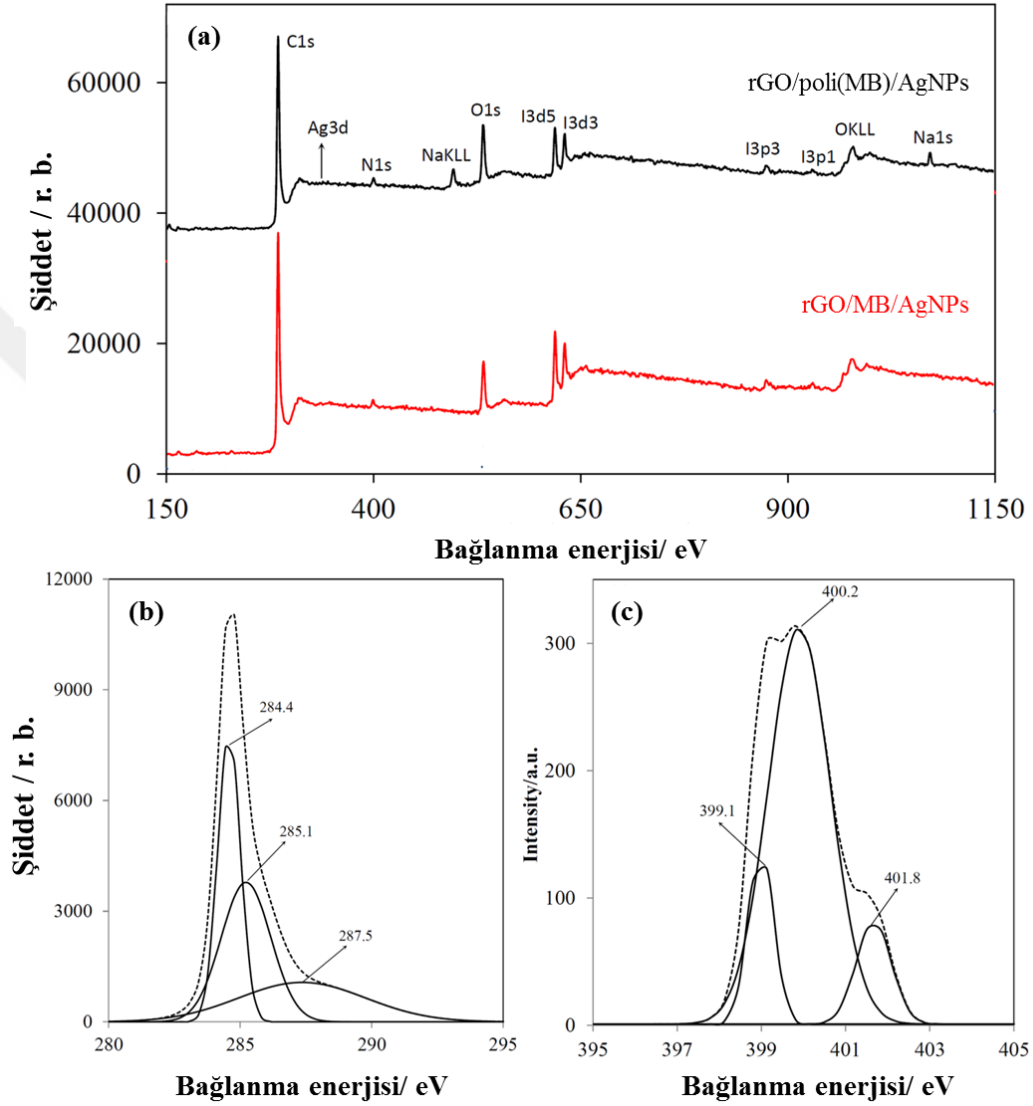
Hazırlanan grafen esaslı elektrotların kimyasal yapı analizi için XPS yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.12’de GO ve rGO kağıtlara ait XPS spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.12. GO ve rGO kağıtlarına ait XPS spektrumu

GO kağıt için C ve O atomlarının oranı (C/O) 2,79; rGO kağıt için ise 7,49 olarak hesaplanmıştır. Beklenildiği üzere indirgeme işleminden sonra rGO kağıtta oksijenli grupların uzaklaştığı ve GO kağıdın C/O oranının, rGO kağıda göre daha düşük olduğu görülmektedir. Grafen esaslı bu tip kağıtlar için C/O oranı, indirgeme işlemine göre değişkenlik gösterir. Literatürdeki GO kağıtlar için bu oran 2’den büyük iken rGO kağıtlar için 3 ve 5 arasında değişir. İndirgeme işlemi sonucunda, eğer büyük ölçüde indirgeme gerçekleşmişse, C/O oranı 10 civarındadır (Compton *et al.* 2011). Bu

değerler göz önüne alındığında, hazırlanan rGO için C/O değerinin (7,49) yüksek olduğu ve HI ile yapılan kimyasal indirgeme işleminin etkili bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 4.13. a) rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtlara ait XPS spektrumu. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıta ait b) C(1s) ve c) N(1s) piklerine ait detaylı XPS spektrumu

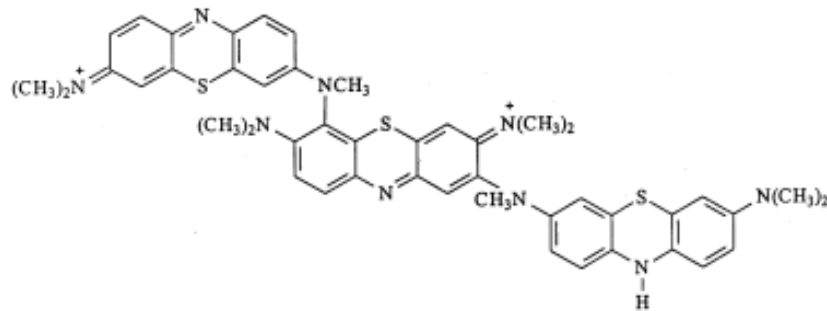
rGO kağıta ait XPS spektrumunda, iyota ait I(3d) ve I(3p) piklerinin oluştuğu gözlenmiş ve bu piklerin HI ile kimyasal indirgenme sırasında kağıt içerisine difüze olan HI moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Şekil 4.13’de rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtlara ait XPS spektrumu verilmiştir. rGO/MB/AgNPs kağıt %87,2 C, %9,8 O, %1,4 N, %1,1 I ve %0,2 Ag atomlarını, rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt ise %81,7 C, %12,2 O, %1,8 N, %0,8 I ve %0,2 Ag atomlarını içermektedir. Yüzey sınırlı elektropolimerizasyon işlemi sonrası elde edilen rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtta, Şekil 4.5’de görüldüğü gibi yükseltgeme işlemi gerçekleştiğinden oksijen atom yüzdesi artmıştır. Hem rGO/MB/AgNPs hem de rGO/poli(MB)/AgNPs XPS spektrumunda ~620 eV’ta iyota ait pik gözlenmektedir. Bu pikler, kimyasal indirgeme işleminde HI kullanıldığından spektrumda ortaya çıkmaktadır. Hidrazin ve NaBH₄ gibi indirgeyiciler, elde edilen kompozit kağıt yapısını bozmaktadır. Bununla beraber HI ile indirgeme işlemi sonucu oluşan iyotun, kompozit kağıt elektrotta interkale olduğu ve grafen tabakaları arasındaki iyotun elektriksel iletkenliğe katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Yüzey sınırlı elektropolimerizasyon sonucu elde edilen rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtta gözlenen I atomu oranı (%0,8), rGO/MB/AgNPs kağıttaki I atom oranına (%1,1) göre daha düşüktür. Yüzey sınırlı elektropolimerizasyon dönüşümlü voltametri ile pH:9,0 PBS çözeltisinde gerçekleştirildiği için, rGO/poli(MB)/AgNPs kağıttaki iyotun aşağıdaki muhtemel reaksiyona göre elektrokimyasal olarak yapıdan uzaklaşması söz konusudur (Chang *et al.* 2003).



Kompozit kağıtların hazırlanmasında kullanılan AgNPs’den kaynaklanan Ag, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtların her ikisinde de %0,2 oranında ortaya çıkmıştır. MB molekülünün yapısındaki N atomu (Şekil 1.13), yine her iki kompozit kağıt bileşiminde de gözlenmiştir. N atom oranının rGO/poli(MB)/AgNPs kağıtta daha fazla olmasının sebebinin, yüzey sınırlı elektropolimerizasyon öncesi elektrokimyasal hücreden N₂ gazı geçirilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt bileşiminde sodyumun ortaya çıkması ise bazik elektropolimerizasyon çözeltisindeki (PBS, pH:9,0) Na⁺ iyonlarının N₂ gazı muamelesiyle kompozit elektrotta dop edilmesi sonucu olabilir.

Şekil 4.13.a'daki XPS spektrumunda rGO/poli(MB)/AgNPs kağıta ait C(1s) ve N(1s) pikleri çözümlenerek (deconvolution) karbon ve azotun kimyasal çevresi analiz edilmiştir (Şekil 4.13.b ve c). Şekil 4.13.b'deki C(1s) pikleri incelendiğinde, 284,4 eV'ta C-C/C=C, 285,1 eV'ta C-OH/C-N ve 287,5 eV'ta ise C=O/C=N bağlarına ait pikler gözlenmiştir (Chi *et al.* 2014). Şekil 4.13.c'deki N(1s) pikleri incelendiğinde ise, 399,1 eV'ta C-N=C, 400,2 eV'ta C-N ve 4001,8 eV'ta C=N-(CH₃)₂⁺ bağlarına ait piklerin bulunduğu belirlenmiştir (Rincon *et al.* 2010). rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotta ait XPS spektrumunda azot atomunun bulunması yapıda MB moleküllerinin varlığını göstermektedir. Hem C(1s), hem de N(1s) piklerine ait XPS spektrumunda -N=C- pikinin bulunması; rGO/MB/AgNPs kağıt elektrot üzerindeki MB'nin yüzey sınırlı elektropolimerizasyon ile polimerleştiğini ve bu polimerik yapının radikalik karbokasyon üzerinden yürüyen, tersiyer amin yapısındaki azot atomu ve aromatik halkadaki karbon atomunun birleşmesi ile meydana geldiğini desteklemektedir. MB molekülünün bu şekilde polimerleştiği hem Brett hem de Kertesz tarafından yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Önerilen mekanizma Şekil 4.14'de gösterilmiştir (Kertesz and Berkel *et al.* 2001).



Şekil 4.14. Brett ve grubu tarafından önerilen polimerleşme mekanizması (Kertesz and Berkel *et al.* 2001)

4.3.5. Elektriksel iletkenlik ölçümleri

Grafen esaslı kağıt elektrotların elektriksel iletkenlikleri dört nokta ölçüm yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Tez kapsamında hazırlanmış farklı bileşenlere sahip kağıt elektrotlar için alınan iletkenlik ölçümleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. GO kağıdın

elektriksel iletkenliği kullandığımız cihaz ile ölçülemeyecek kadar düşüktür. Bu nedenle tabloda GO kağıda ait bir iletkenlik değeri yer almamaktadır. rGO ve rGO/MB kağıt elektrotların iletkenlik değerleri sırasıyla $1,08 \times 10^4$ ve $8,96 \times 10^3$ S/m olarak ölçülmüştür. Boyar maddelerin polimerik filmlerinin iletkenliklerinin düşük olduğu bilinmektedir (Nien *et al.* 2009). Poli(MB) için iletkenlik değeri $1,1 \times 10^{-2}$ S/m olarak ölçülmüştür (Liu and Mu 1999). Dolayısıyla MB boyar maddesi katılarak hazırlanan rGO/MB kağıdın iletkenliğinin rGO kağıda göre nispeten düşük olması beklenen bir durumdur. Bununla beraber AgNPs eklenerek hazırlanan rGO/AgNPs kağıdın iletkenliği ($1,99 \times 10^4$ S/m), rGO kağıdın iletkenliğine ($1,08 \times 10^4$ S/m) göre daha fazladır. Yapıya katılan AgNPs'nin, rGO tabakaları arasına yerleşerek tabakalar arasındaki elektrik iletkenliğini önemli derecede artırdığı belirlenmiştir. rGO/MB/AgNPs kompozit kağıdın $1,21 \times 10^4$ S/m değerindeki iletkenliği, rGO/MB kağıdın iletkenliğinden ($8,96 \times 10^3$ S/m) daha yüksektir. rGO/MB bileşimine AgNPs eklenmesi, iletkenliği artırmış ve hazırlanan rGO/MB/AgNPs kompozit kağıdın elektrot olarak kullanılmasını kolaylaştırmıştır.

Çizelge 4.1. Farklı bileşenlerle hazırlanan kağıt elektrotlara ait iletkenlik değerleri

Elektrotlar	İletkenlik S/m
rGO	$1,08 \times 10^4$
rGO/MB	$8,96 \times 10^3$
rGO/AgNPs	$1,99 \times 10^4$
rGO/MB/AgNPs	$1,21 \times 10^4$
rGO/poli(MB)/AgNPs	$4,43 \times 10^3$

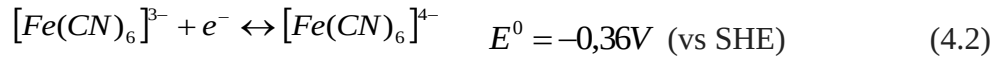
Yüzey sınırlı elektropolimerizasyon ile hazırlanan rGO/poli(MB)/AgNPs kağıdın iletkenliği ise $4,43 \times 10^3$ S/m olarak ölçülmüştür. Bu değer, rGO/MB/AgNPs kağıdın iletkenliğinden ($1,21 \times 10^4$ S/m) daha düşüktür. Daha önce de belirtildiği gibi polimerik yapının düşük iletkenliğe sahip olması, rGO/poli(MB)/AgNPs kağıdın iletkenliğinin düşmesine yol açmıştır. Bununla beraber poli(MB) ince filmleri yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahiptir. Bu nedenle rGO/poli(MB)/AgNPs kağıdın elektriksel iletkenliğinin yapılacak olan NADH'ın amperometrik dedeksiyon çalışması için yeterli olduğu düşünülmüştür.

4.4. rGO/poli(MB)/AgNPs Kompozit Kağıt Elektrotun Elektrokimyasal Aktivitesi

Grafen esaslı kağıt elektrotların elektrokimyasal aktivitesini araştırmak için $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sistemi kullanılarak dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

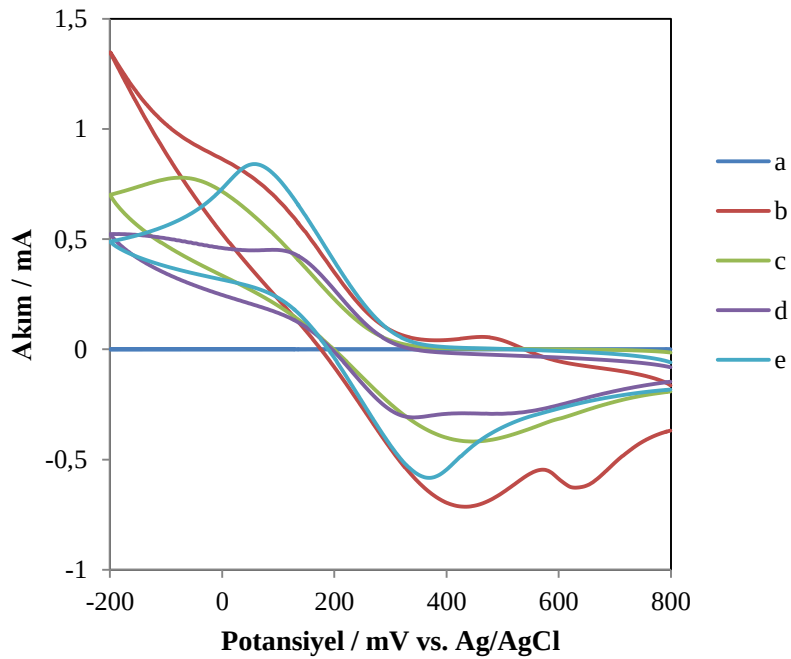
4.4.1. Dönüşümlü voltametri

Grafen esaslı kağıt elektrotların elektrokimyasal davranışını belirlemek için tersinir $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sistemi kullanılarak, bu elektrotların dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltide, farklı bileşenlere sahip kağıt elektrotlar için alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.15’de verilmiştir. rGO kağıt elektrotun potansiyeli 800 mV ile -200 mV arasında tarandığında, ~470 ve 50 mV potansiyel değerlerinde iki pik ve 640 mV ve 430 mV potansiyel değerlerinde bu piklere karşılık gelen dönüşüm pikleri görülmüştür. 50/430 mV pik çifti $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks türlerinin dönüşümüne (Eşitlik 4.2), 470/640 mV pik çifti ise HI ile indirgeme işlemi sonucu tüm kompozit kağıt elektrotlarda ortaya çıkan iyot türlerinin dönüşümüne (Eşitlik 4.3) karşılık gelmektedir (Chang *et al.* 2003). Şekil 4.15’deki rGO/MB kağıt elektrotun voltamogramı incelendiğinde, -60/440 mV potansiyel değerlerinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks türlerinin dönüşümüne ait pik çifti gözlenmiştir.



Şekil 4.15’de HI ile indirgeme işleminden dolayı iyot türlerine ait ortaya çıkan piklerin varlığını kanıtlamak amacıyla, 1,0 mM HI içeren ve içermeyen 0,1 M KNO_3 çözeltisinde dönüşümlü voltamogram alınmıştır (Şekil 4.16). Yapılan deneyde kalem grafit uç, grafen esaslı elektrotlar gibi karbon içerikli olduğu için tercih edilmiş ve

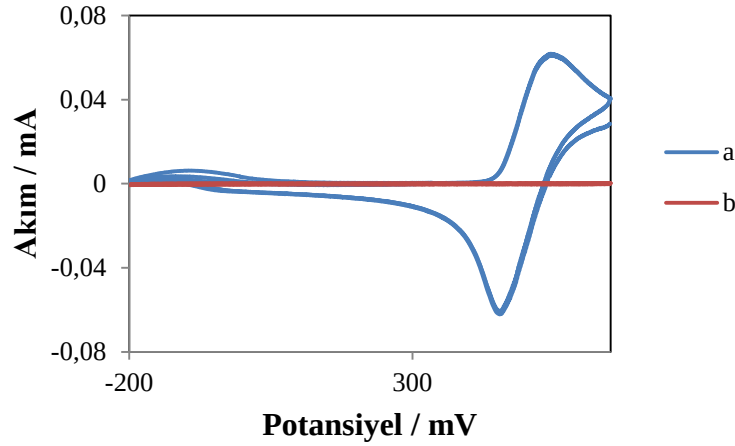
çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Şekil 4.16'daki voltamogram incelendiğinde, 450/550 mV potansiyel değerlerinde Eşitlik 4.3'deki reaksiyon gereği iyodun redoks pik çifti gözlenmiştir. Böylece Şekil 4.15'deki rGO, rGO/MB ve rGO/MB/AgNPs elektrotlara ait voltamogramlarda, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks türlerinin dönüşüm piklerinden farklı olarak ortaya çıkan piklerin iyoda ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15. a) 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ içermeyen 0,1 M KNO_3 çözeltisinde rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotu ait dönüşümlü voltamogram. 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisinde; b) rGO, c) rGO/MB, d) rGO/MB/AgNPs ve e) rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar

*Tarama hızı :100 mV/s

Şekil 4.15'deki voltamogramlar incelendiğinde, rGO/MB/AgNPs kağıt elektrotun, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks türlerinin dönüşümüne karşılık gelen pik çifti 100/340 mV potansiyel değerlerinde gözlenirken rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot için bu pik çifti 70/360 mV değerinde ve yüksek akım değerlerinde gözlenmiştir. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks türlerinin dönüşümü için anodik ve katodik pik potansiyelleri farkı (ΔE_p), elektron transfer oranı hakkında bilgi vermektedir. ΔE_p değerinin geniş olması, elektron transfer işleminin düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. a) 1,0 mM HI içeren ve b) içermeyen 0,1 M KNO_3 çözeltisinde kalem grafit uç elektrot üzerinde 2 çevrim ile alınmış dönüşümlü voltamogramlar

*Tarama hızı : 100 mV/s

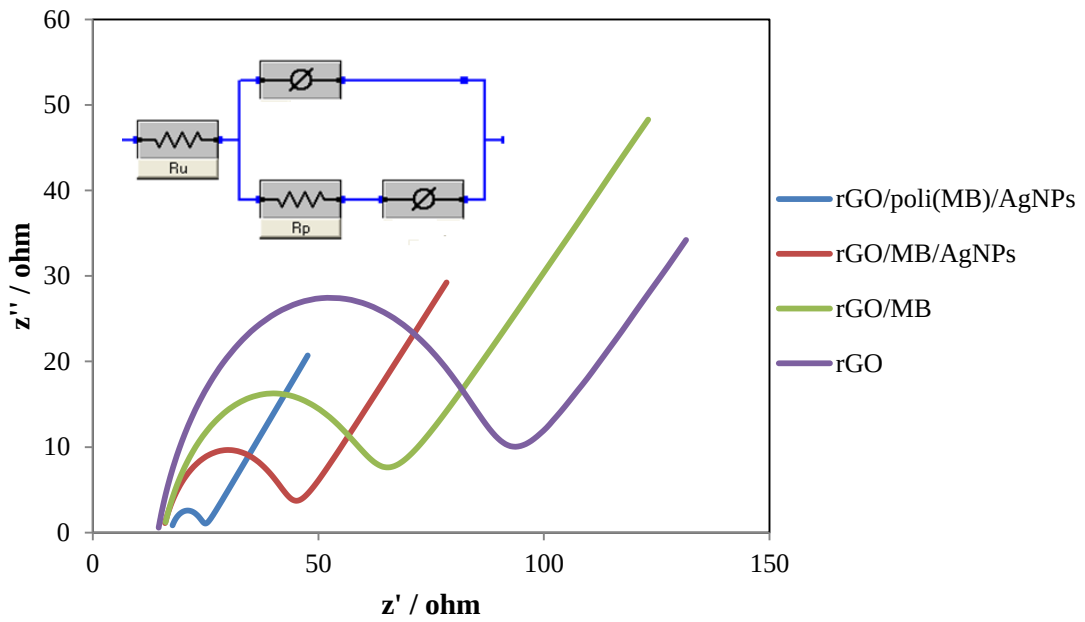
rGO, rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs için ΔE_p değerleri sırasıyla 380, 500, 240 ve 290 mV olarak hesaplanmıştır. En düşük ΔE_p değeri, rGO/MB/AgNPs kompozit elektrota aittir. Bu elektrot, iyot türlerinin girişimiyle geniş dalgalarda ve düşük akım değerleri göstermiştir. rGO/poli(MB)/AgNPs elektrotun yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu sırasında, HI ile indirgemenin kaynaklandan iyot türlerinin ortamdaki uzaklaştığı, bu nedenle rGO/poli(MB)/AgNPs elektrotun voltamogramında iyot türlerine ait pike rastlanmadığı düşünülmektedir. rGO/poli(MB)/AgNPs elektrot, 290 mV ΔE_p değerine ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks türlerinin dönüşümü için en keskin pik yapısına sahiptir. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun sahip olduğu bu keskin pik yapısı ve ΔE_p değeri, hazırlanmış diğer kağıt elektrotlarla karşılaştırıldığında rGO/poli(MB)/AgNPs elektrotun en iyi elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

4.4.2. EIS

Grafen esaslı kağıt elektrotların elektron transfer kinetiğini belirlemek için EIS tekniği kullanılmıştır. Şekil 4.17’de 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 10 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ içeren 1,0 M KCl çözeltisinde 0,1-100000 Hz frekans aralığında, farklı bileşimlere sahip kağıt elektrotlara ait Nyquist eğrileri verilmiştir. Nyquist eğrisinde, yüksek frekans bölgesindeki yarı

daire, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen iyonik geçiş direncine, düşük frekans bölgesindeki doğru ise Warburg difüzyon direncine karşılık gelmektedir (Zu *et al.* 2015). Yarı dairenin x-eksenini kestiği nokta elektrolit yani çözelti direncini (R_u), çapı ise yük transfer direncini (R_p) göstermektedir (Dubal *et al.* 2012). Farklı bileşimlere sahip kağıt elektrotlara ait R_u ve R_p değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Buna göre tüm elektrotlar için çözelti direnci ortalama 15,93 Ω olarak belirlenmiştir. rGO, rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs için yük transfer direnci sırasıyla 73,07, 45,90, 27,89 ve 7,32 Ω olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.17. rGO, rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlara ait Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre

*Frekans aralığı: 0,1-100000 Hz

rGO/MB elektrotta, pozitif yüklü MB molekülleri ile redoks probu arasındaki elektrostatik çekim, elektrokimyasal yük transferinin daha hızlı gerçekleşmesini ve dolayısıyla direncin düşmesini sağlamıştır. rGO/MB/AgNPs elektrotun AgNPs içermesi, elektrokimyasal yük transferini kolaylaştırmıştır. rGO/poli(MB)/AgNPs elektrota ait Nyquist eğrisi incelendiğinde, poli(MB) yapısının elektrokimyasal yük

transfer direncini düşürdüğü belirlenmiştir. Poli(MB) yapısının da kısmen pozitif olduğu düşünüldüğünde, bu yapı ile redoks probu arasında gerçekleşen elektrostatik çekim sonucu rGO/poli(MB)/AgNPs ile çözelti ara yüzeyinde oluşan iyonik geçiş direncinin düştüğü ve yük transferinin hızlandığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre, rGO/poli(MB)/AgNPs elektrot diğer kağıt elektrotlara göre en düşük elektrokimyasal yük transfer direncine sahip elektrottur. Bir başka deyişle rGO/poli(MB)/AgNPs elektrot ile elektrolit arasındaki yük transferi, diğer elektrotlara göre çok hızlıdır. Bunun nedeni, rGO/poli(MB)/AgNPs elektrot bileşiminde bulunan MB ve AgNPs'nin yapıyı porlandırmasının yanı sıra yüzey sınırlı elektropolimerizasyon sonucu oluşan poli(MB)'nin kolay iyon geçişine zemin hazırlaması olarak öngörülmüştür.

Çizelge 4.2. Farklı bileşenlerle hazırlanan kağıt elektrotlara ait R_u ve R_p değerleri

Elektrotlar	R_u	R_p
rGO	14,39	73,07
rGO/MB	15,61	45,90
rGO/(MB)/AgNPs	16,50	27,89
rGO/poli(MB)/AgNPs	17,22	7,32

Şekil 4.17'de Nyquist eğrisine göre oluşturulan eşdeğer devre verilmiştir. Bu eşdeğer devre, yük transfer direncine (R_p) seri bağlı bir sabit faz elementi (ϕ) ile bu ikisinin diğer bir sabit faz elementine (ϕ) paralel bağlanmasıyla oluşan devreye seri bağlanan bir çözelti direncinden (R_u) oluşmuştur. Genelde, devrede ϕ olması;

- (i) elektrot-elektrolit ara yüzeyinde homojen olmayan yapıların relaksasyon zamanlarının dağılımı,
- (ii) porluluk (gözeneklilik),
- (iii) elektrotun doğası,
- (iv) difüzyondaki dinamik düzensizlik gibi nedenler ile ilgilidir (Dubal *et al.* 2012).

Elde edilen eşdeğer devrede iki ϕ bulunmasının, elektrot yüzeylerinin porlu olmasından ve iyon difüzyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.5. NADH'ın Amperometrik Olarak Belirlenmesi

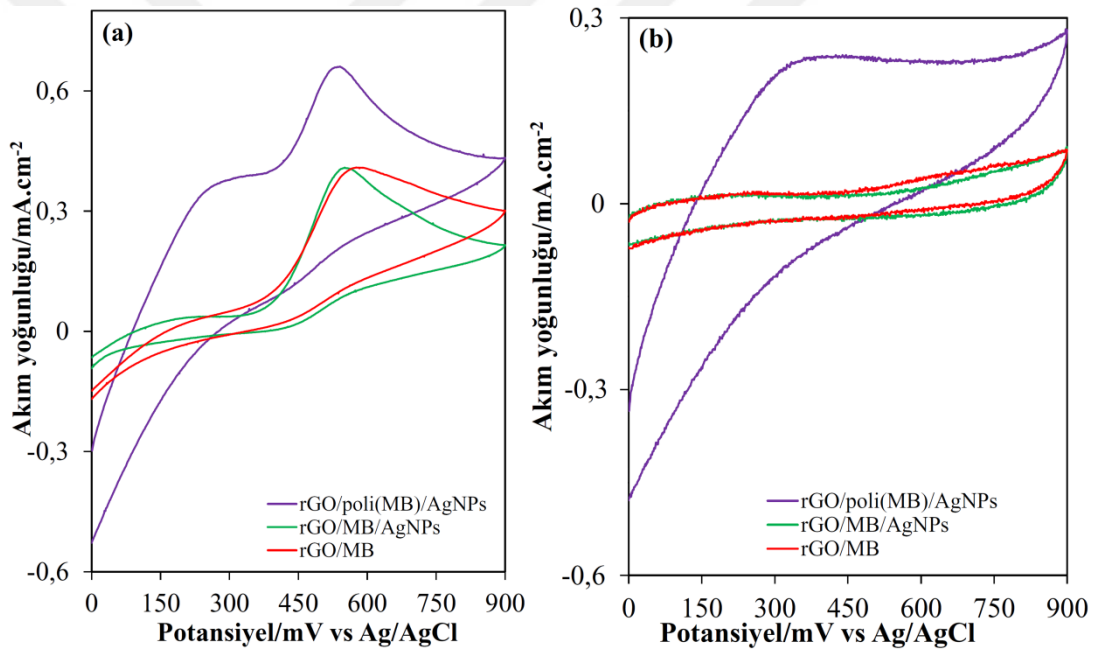
Bu tez çalışmasının başlıca amacı NADH tayini için esnek özelliğe sahip amperometrik sensör üretmektir. Bu amaç doğrultusunda etkin bir elektrot tasarlanması planlanmış ve grafen esaslı elektrotlar hazırlanmıştır. Voltametri ve EIS çalışmaları, elektrokimyasal performans açısından genel olarak rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıdın en iyi elektrot olduğunu işaret etmektedir. NADH'ın elektrooksidasyonu için en uygun kağıt elektrotu belirlemek için öncelikle voltametrik incelemeler gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. NADH'ın elektrooksidasyonu

Tez kapsamında hazırlanan farklı bileşime sahip kağıt elektrotların NADH'ın elektrokatalitik aktivitesi üzerine etkileri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak karşılaştırılmıştır. Şekil 4.18'de 2,0 mM NADH içeren ve içermeyen 0,1 M PBS'de (pH:7,0) rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar verilmiştir. Şekil 4.18.a'daki 2,0 mM NADH içeren 0,1 M PBS'de (pH:7,0) rGO/MB elektrot üzerinde alınan voltamogramda, 0 ile 900 mV potansiyel değerleri arasında yapılan taramada, 585 mV'ta, $0,4 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğuna sahip anodik bir pik gözlenmiştir. Bu pik, NADH'ın dönüşümsüz oksidasyon pikidir (Şekil 4.19) (Rajaram *et al.* 2015).

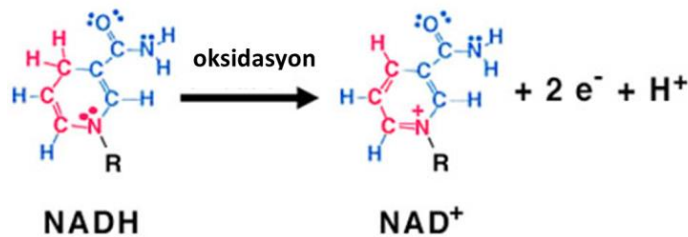
rGO/MB/AgNPs için aynı koşullarda alınan voltamogramda, NADH'ın oksidasyon piki 555 mV'ta gözlenirken bu pikin de $0,4 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. rGO/poli(MB)/AgNPs elektrot için ise $0,6 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluğuna sahip olan bu pik, 535 mV'ta gözlenmiştir (Şekil 4.18.a). Elektrotlar arasında karşılaştırma yapıldığında, rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun NADH'ın oksidasyonunu, en yüksek akım yoğunluğu ile en düşük oksidasyon potansiyelinde gerçekleştirdiği, dolayısıyla rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun NADH'ın oksidasyonu için en etkili elektrokatalitik cevabı verdiği belirlenmiştir. Bu durumun, poli(MB)'nin konjuge yapısından ve negatif yüklü NADH molekülü ile pozitif yüklü poli(MB) yapısı arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir.

rGO/poli(MB)/AgNPs elektrota ait voltamogramda 270 mV'ta ekstra bir pik gözlenmiştir. Şekil 4.17.b'deki NADH içermeyen 0,1 M PBS'de (pH:7,0) rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, rGO/poli(MB)/AgNPs elektrota ait voltamogramda yaklaşık 300 mV potansiyel değerinde bir pik gözlenirken diğer elektrotlara (rGO/MB ve rGO/MB/AgNPs) ait voltamogramlarda bu pik gözlenmemiştir. Dolayısıyla Şekil 4.18.a ve Şekil 4.18.b'deki rGO/poli(MB)/AgNPs ait voltamogramlarda yaklaşık aynı potansiyel değerlerinde gözlenen bu pikin poli(MB) ince filmine ait redoks piki olduğu düşünülmektedir (Schlereth *et al.* 1995).



Şekil 4.18. a) 2,0 mM NADH içeren ve b) içermeyen 0,1 M PBS'de (pH:7,0) rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar

*Tarama hızı :50 mV/s



Şekil 4.19. NADH'in oksidasyonuna ait reaksiyon

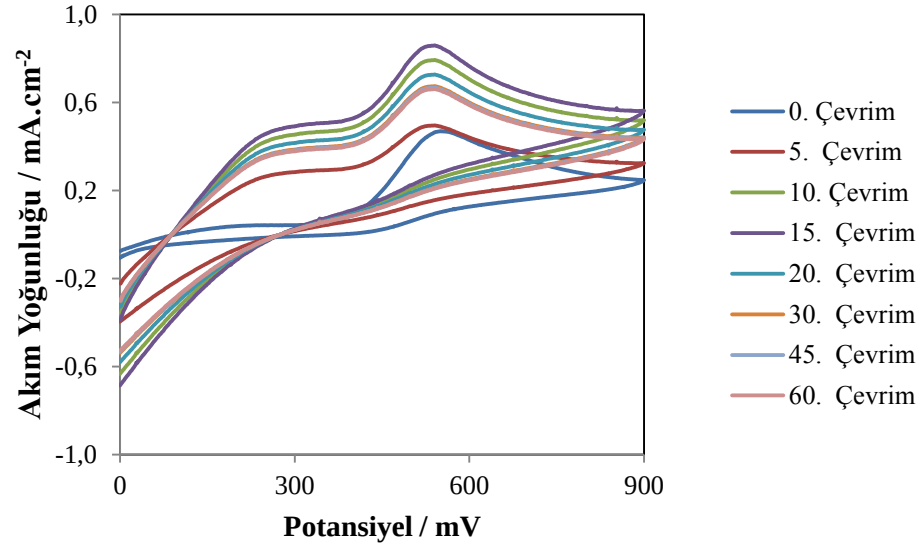
Birçok yöntem ile karakterize edilen grafen esaslı kağıt elektrotlar arasında, rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun daha üstün özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca NADH'in oksidasyonu için alınan voltamogramda, diğer grafen esaslı kağıt elektrotlar ile karşılaştırıldığında, en düşük oksidasyon potansiyeli ve en yüksek akım yoğunluğu değerini rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot göstermiştir. Bu nedenle, NADH'in amperometrik olarak belirlenmesi amacıyla yapılacak çalışmalarda rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot kullanılmıştır.

4.5.2. NADH'in belirlenmesinde optimum koşulların belirlenmesi

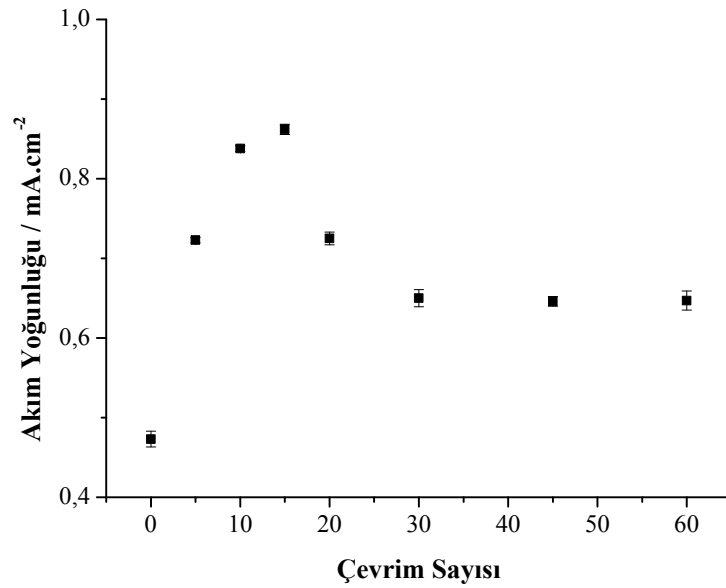
rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot ile NADH'in amperometrik olarak belirlenmesinde, poli(MB) oluşumu için çevrim sayısına ve NADH içeren PBS'nin pH değerine ait optimum koşulların bulunmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun NADH'in elektrokatalitik oksidasyonunda kullanılması için yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu gerçekleştirmek için gerekli çevrim sayısının optimize edilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla farklı çevrim sayılarıyla gerçekleştirilen yüzey sınırlı elektropolimerizasyon ile hazırlanan rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlar ile NADH'in elektrokatalitik oksidasyonu çalışılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.20'de verilmiştir. Şekil 4.20'deki farklı çevrim sayıları ile hazırlanan elektrotlara ait NADH'in anodik pik akım yoğunluğu değerleri grafiğe geçirilerek, yüzey sınırlı elektropolimerizasyon için çevrim sayısının NADH'in anodik pik akım yoğunluğuna etkisini gösteren Şekil 4.21'deki grafik elde edilmiştir. Çevrim sayısının artışıyla yüzeydeki poli(MB) yoğunluğunun artışına bağlı olarak NADH'in anodik pik akım yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir.

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 incelendiğinde 15 çevrim ile rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot üzerinde oluşan poli(MB)'nin NADH'in anodik pik akım yoğunluğunun maksimuma ulaştığı, bundan sonraki çevrim sayıları (20 ve 30) ile hazırlanan elektrotlar kullanıldığında ise NADH'in anodik pik akım yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot üzerinde oluşan poli(MB) yoğunluğu arttıkça

elektron transferinin zorlaştığı ve NADH'ın anodik pik akım yoğunluğunun azaldığı düşünülmektedir (Yang and Liu 2009).



Şekil 4.20. 2,0 mM NADH içeren 0,1 M PBS'de (pH:7,0), farklı çevrim sayıları ile hazırlanan rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar
*Tarama hızı :50 mV/s

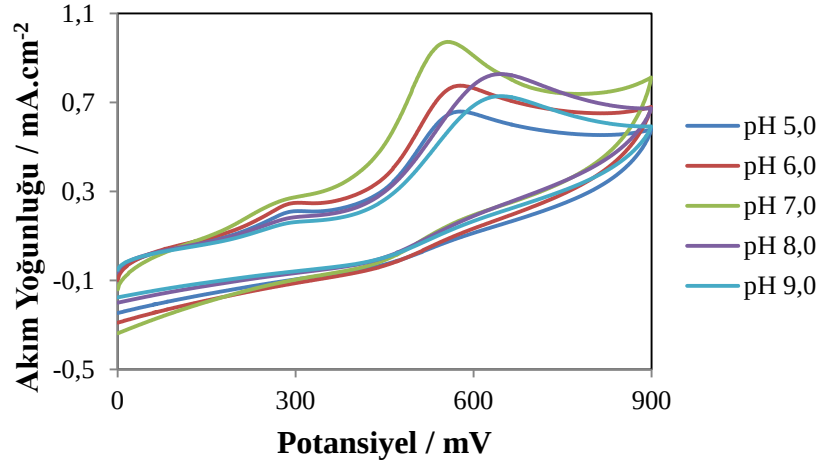


Şekil 4.21. rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu için çevrim sayısının NADH'ın anodik pik akım yoğunluğu üzerine etkisi

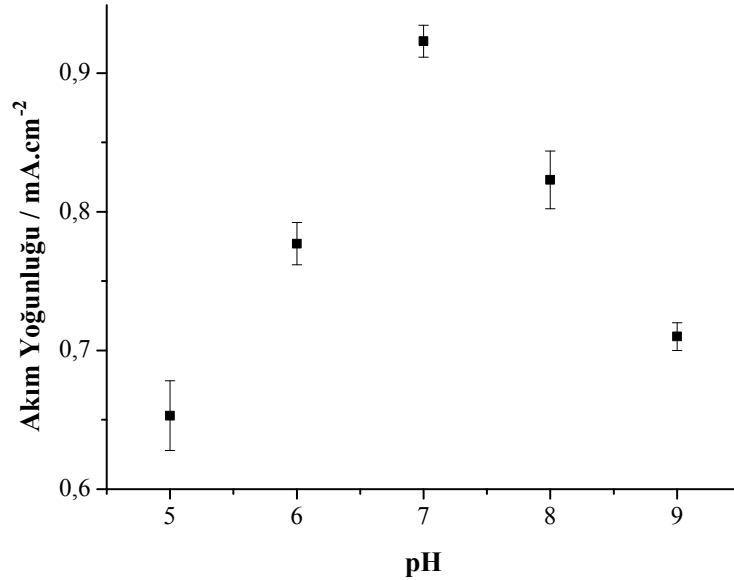
45 ve 60 çevrim ile rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot üzerinde oluşan poli(MB) filmin, NADH'in anodik pik akım yoğunluğunu değiştirmedeği belirlenmiştir. Elektrot yüzeyindeki polimerik yapıların yoğunluğunun, NADH'in elektrooksidasyonunda elektron transferini engellediği rapor edilmiştir (Saleh *et al.* 2011). Bu sonuçlar doğrultusunda NADH'in amperometrik belirlenmesinde, 15 çevrim ile hazırlanan rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun en uygun poli(MB) film kalınlığına sahip olduğu belirlenmiş ve yapılan çalışmalarda yüzey sınırlı elektropolimerizasyon 15 çevrim ile gerçekleştirilmiştir.

rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot ile NADH'in amperometrik olarak belirlenmesinde optimize edilmesi gereken diğer bir parametre ise analit çözeltisinin pH değeridir. Bu amaçla, 2,0 mM NADH içeren farklı pH değerlerine (pH: 5,0; 6,0; 7,0 8,0 ve 9,0) sahip 0,1 M PBS içerisinde, 15 çevrim ile hazırlanan rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot kullanılarak NADH'in elektrokatalitik oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22'de her bir pH değerinde NADH'in oksidasyonuna ait voltamogramlar verilmiştir. Şekil 4.22'deki farklı pH değerlerine ait NADH'in anodik pik akım yoğunluğu değerleri grafiğe geçirilerek, pH'nın NADH'in anodik pik akım yoğunluğuna etkisini gösteren Şekil 4.23'deki grafik elde edilmiştir. Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 incelendiğinde, NADH çözeltisinin pH değerinin artışına bağlı olarak pik akım yoğunluğunun arttığı ve maksimum akım yoğunluğunun pH 7,0'da elde edildiği belirlenmiştir. NADH'in asidik çözeltilerde kararsız olduğu ve pH<7,0 ortamında hidrolize uğrayarak aktif olmayan enzimatik ürün verdiği bilinmektedir (Garcia-Pineda *et al.* 2013; Sangamithirai *et al.* 2015). NADH'in anodik pik akım yoğunluğunun, pH 7,0'dan sonra dereceli olarak azaldığı gözlenmiştir. Bazı ortamda NADH kararlı olsa da bu ortam NADH'in oksidasyonunu teşvik eder (Chenault and Whitesides 1986). Bununla beraber elektrokimyasal çalışmalarda, ortamın pH değeri poli(MB)'nin kararlılığı ve NADH ile etkileşimi üzerinde de etkilidir. Nötral pH değerleri rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot üzerindeki poli(MB)'nin iletkenliğini ve kararlılığını arttırdığı ve böylece NADH'in elektrooksidasyon akım değerinin de artmasını sağladığı düşünülmektedir (Marinho *et al.* 2012). Bu sonuçlar doğrultusunda elektrokimyasal ve amperometrik çalışmalarda,

NADH içeren çözeltinin pH değeri 7,0'da optimize edilmiş ve analit çözeltisi pH değeri 7,0 olan PBS ile hazırlanmıştır.



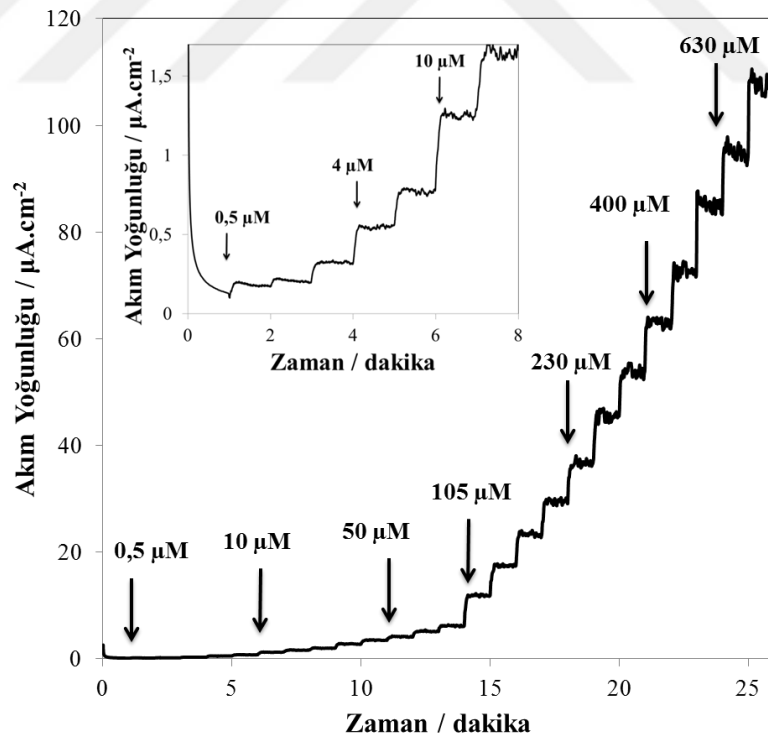
Şekil 4.22. 2,0 mM NADH içeren, farklı pH değerlerine sahip 0,1 M PBS'de rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotta ait dönüşümlü voltamogram
*Tarama hızı :50 mV/s



Şekil 4.23. Analit çözeltisinin pH değerinin, rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot kullanılarak ölçülen NADH'ın anodik pik akım yoğunluğu üzerine etkisi

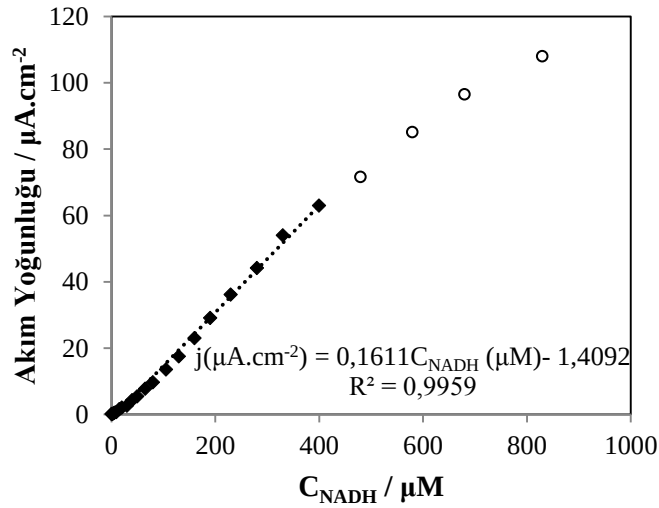
4.5.3. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot kullanılarak NADH'ın amperometrik belirlenmesi

NADH'ın amperometrik belirlenmesi, 15 ardışık çevrim ile yüzey sınırlı elektropolimerizasyon sonucu elde edilen rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrot kullanılarak, 1000 rpm'de karıştırılan 0,1 M PBS'de (pH: 7,0), 535 mV potansiyel değerinde gerçekleştirilmiştir. Karıştırılan 10 mL 0,1 M PBS (pH:7,0) içerisine NADH'ın farklı konsantrasyonları ardışık olarak ilave edilerek oluşturulmuş akım yoğunluğu-zaman (amperometri) grafiği Şekil 4.24'de verilmiştir. Şekil 4.24'de içteki grafik, 1-10 μM konsantrasyonlarında NADH eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-zaman grafiğinin yaklaştırılmış halidir. Şekil 4.24'deki grafik incelendiğinde zamanla çözeltide NADH konsantrasyonuna bağlı olarak oksidasyon akımının arttığı görülmektedir. Elektrotun akım cevabının 3 s'den daha kısa sürede sabit kalması, elektrokatalitik cevabın yani sensörün tepkisinin oldukça hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.24. 1000 rpm'de karıştırılan 0,1 M PBS (pH: 7,0) içerisine, farklı konsantrasyonlarda NADH eklenmesiyle, rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotun, 535 mV'ta verdiği amperometrik cevap

Akım yoğunluğu–zaman grafiğinden elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.25’de verilmiştir. Anodik akım yoğunluğunun, NADH konsantrasyonu 0,25 μM ile 400 μM konsantrasyon aralığında doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. 400 μM konsantrasyon değerinden sonra doğrusallığın bozulduğu gözlenmiştir. Kalibrasyon eğrisinin eşitliği $j(\mu\text{A}.\text{cm}^{-2})=0,1611C_{\text{NADH}}(\mu\text{M})-1,4092$ olarak belirlenmiş ve korelasyon katsayısı 0,9959 olarak hesaplanmıştır. Bu elektrotun duyarlılığı $0,1611 \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$, dedeksiyon limiti (S/N: 3,0 için) 0,072 μM olarak tespit edilmiştir.



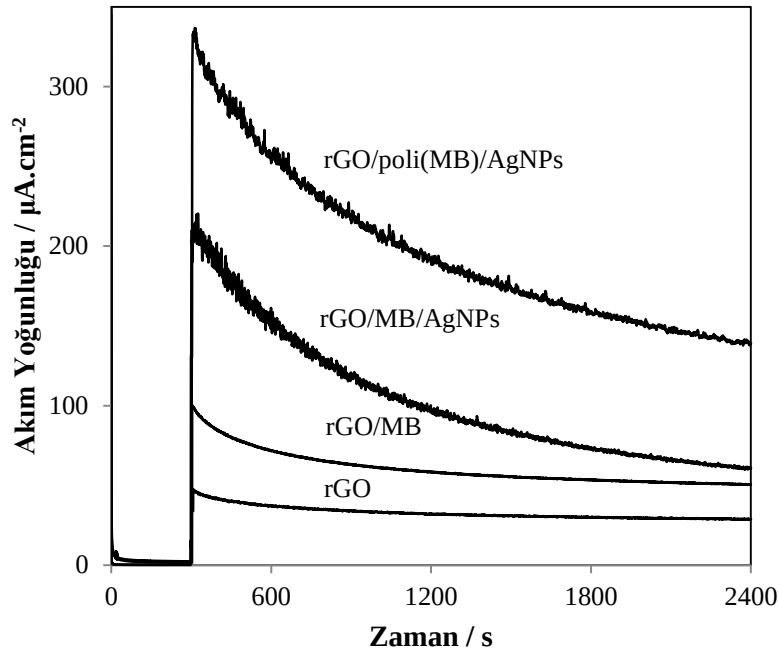
Şekil 4.25. Akım yoğunluğu-zaman grafiğinden türetilen, NADH’in akım yoğunluğuna karşı kalibrasyon eğrisi

4.5.4. NADH’in amperometrik belirlenmesinde rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun stabilitesi

NADH’in amperometrik belirlenmesinde, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun, amperometrik cevabı, çalışma ömrü, tekrar üretilebilirliği ve esnekliği gibi özelliklerinin araştırılması önemlidir. Bu amaçla yapılan çalışmalar, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun NADH’in amperometrik belirlenmesinde kullanımının benzeri diğer sensörlerle kıyaslanması ve kalitesinin ortaya çıkarılması açısından önemlidir.

4.5.4.a. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun amperometrik stabilitesi

Elektrokimyasal sensör özelliklerinin belirlenmesinde, analit tür için elektrot yüzeyinde kararlı amperometrik cevabın elde edilmesi oldukça önemlidir. Şekil 4.26'da grafen esaslı kağıt elektrotların, 1000 rpm'de karıştırılan çözeltide 2,0 mM NADH konsantrasyonu için verdikleri amperometrik cevapların 40 dakikadaki periyodik değişimleri verilmiştir. Akım cevabının zamanla değişimi incelendiğinde rGO, rGO/MB ve rGO/MB/AgNPs rGO/poli(MB)/AgNPs kağıt elektrotlar için başlangıç akım cevabının 40 dakika sonunda sırasıyla %39, %49, %71 ve %58 azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.26. 0,1 M PBS'deki (pH:7,0) 2,0 mM NADH'a, rGO, rGO/MB, rGO/MB/AgNPs ve rGO/poli(MB)/AgNPs elektrotların verdikleri amperometrik cevap stabilitesi

*Uygulanan potansiyel: 535 mV

NADH'ın oksidasyon reaksiyonunda oluşan tek elektronlu oksidasyon ara maddeleri dengesizdir ve oldukça reaktiftir (Barlett and Simon 2003). Akım cevabının zamanla azalması, elektrot yüzeyinin NADH'ın yükseltgenmesi sonucu oluşan NAD^+ tarafından kirlenmesi ile ilgilidir. Buna göre akım cevabında zamanla en fazla düşüş gösteren rGO/MB/AgNPs elektrotun yapısında bulunan MB ve AgNPs maddelerinin NAD^+ ile etkileşimi arttırdığı, bunun sonucu olarak rGO/MB/AgNPs elektrot yüzeyinin diğer

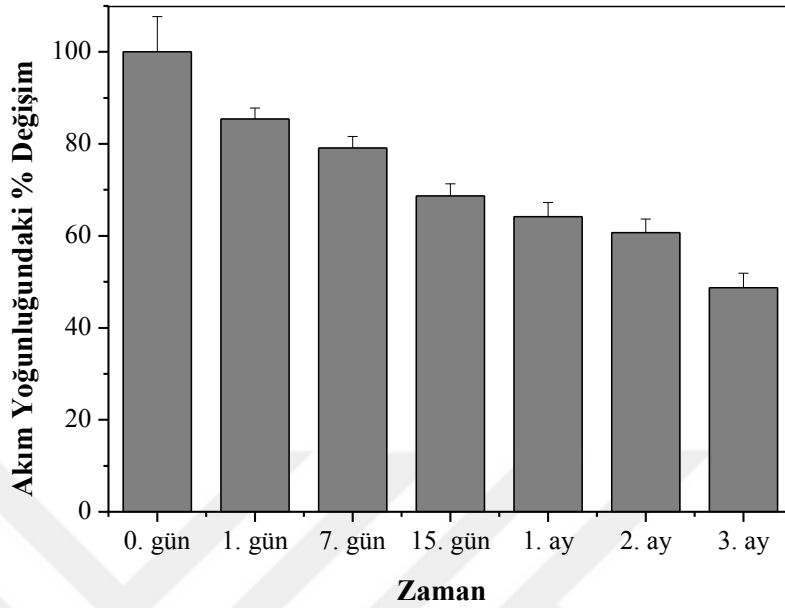
elektrot yüzeylerine göre daha fazla kirlendiği düşünülmektedir. Bununla beraber yüzey sınırlı elektropolimerizasyon sonrası oluşan poli(MB) yapısının, NAD^+ ile etkileşimi azalttığı ve rGO/MB/AgNPs elektrota göre rGO/poli(MB)/AgNPs elektrotta zamanla akım cevabındaki düşüşün azaldığı belirlenmiştir. Başlangıç akımlarına göre zamanla akım cevabındaki azalma değerlendirildiğinde, hazırlanan kağıt elektrotlar arasında rGO kağıt elektrotun en yüksek amperometrik stabiliteye sahip olmasına karşın rGO/poli(MB)/AgNPs elektrotun NADH'a en yüksek amperometrik akım cevabı verdiği görülmüştür.

4.5.4.b. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun zamana bağlı kullanım ömrü

Test edilen diğer bir stabilite çalışması, zamana göre rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun stabilitesinin bir diğer deyişle kullanım ömrünün belirlenmesidir. Bu amaçla rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot kullanılarak 2,0 mM NADH içeren 0,1 M PBS'de (pH 7,0) NADH'ın elektrokatalitik oksidasyonu belli zaman aralıklarıyla gerçekleştirilmiştir.

rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot, kullanılmadığı zamanlarda atmosfer koşullarına maruz bırakılmış ve elektrotun NADH'ın elektrokatalitik oksidasyonu için zamana bağlı aktivitesi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, zamana karşı oksidasyon akım yoğunluğundaki değişim olarak Şekil 4.27'de verilmiştir.

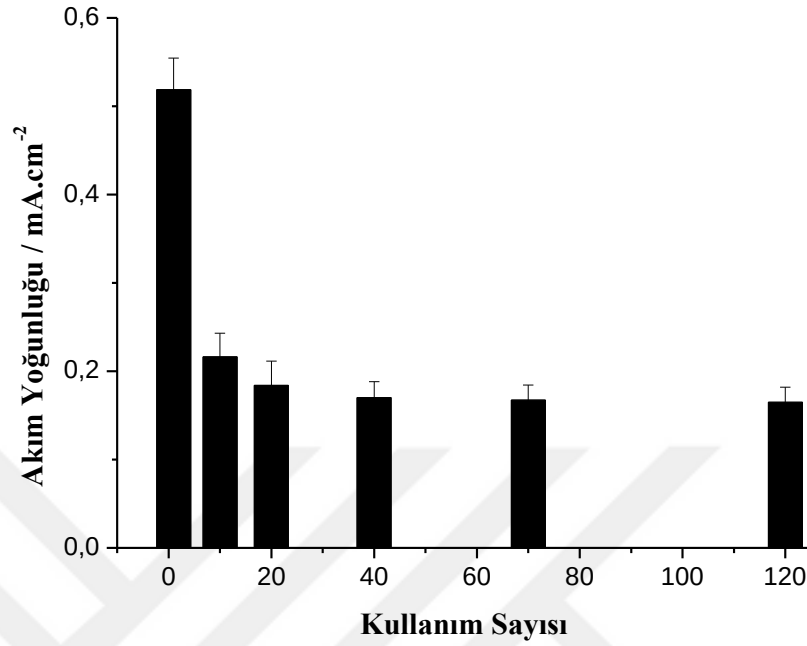
rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada başlangıç akım yoğunluğunun bir hafta sonunda %20, 3 ay sonunda ise ~%50 azaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.27'deki grafikte, genelde zamana bağlı olarak başlangıç akım yoğunluğunda dereceli bir düşüş görülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde uzun süreli kullanımlarda rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun kullanım ömrünün uzun vadeli olduğu ve geniş zaman aralıklarında kullanılabileceği tespit edilmiştir.



Şekil 4.27. Atmosfer şartlarına maruz bırakılan ve farklı zaman aralıklarında kullanılan rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot üzerinde NADH'in elektrooksidasyonu için pik akım yoğunluğundaki zamana bağlı % değişim

4.4.3.c. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun ardışık kullanım ömrü

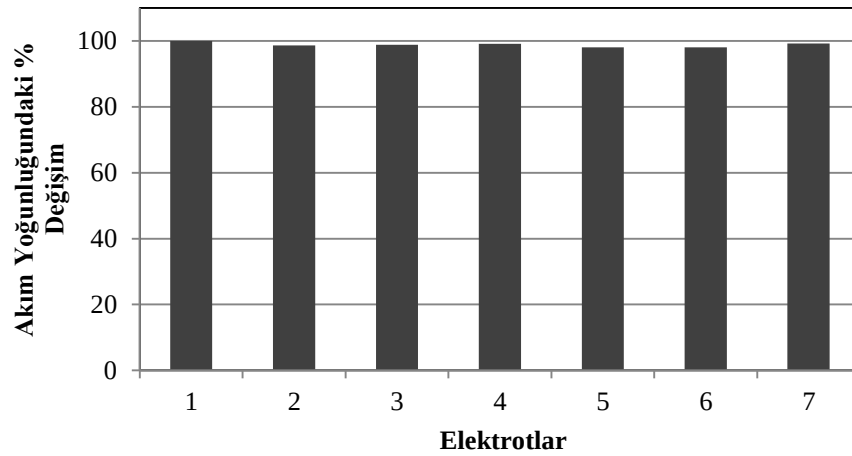
rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun ardışık kullanım durumunu araştırmak için aynı elektrot ile NADH'in elektrokatalitik oksidasyonu ardışık olarak çalışılmıştır. Aynı rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun 1, 10, 20, 40, 70 ve 120 defa ardışık kullanımıyla NADH'in elektrokatalitik oksidasyonu için elde edilen akım yoğunlukları değişimi Şekil 4.28'de verilmiştir. Şekil 4.28'deki grafik incelendiğinde, akım cevabının önce hızlı bir şekilde azaldığı, 20. kullanımdan sonra 120. kullanıma kadar hemen hemen sabit kaldığı belirlenmiştir. NADH'in oksidasyonu sonucu oluşan NAD^+ 'nın elektrot yüzeyini kirlettiği bilinmektedir (Barlett and Simon 2003). Bu nedenle ardışık kullanım sonucu NADH'in elektrokatalitik oksidasyonunda elde edilen akım yoğunluğunda hızlı bir düşüş olduğu ve rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot yüzeyinin kirlenmesi sonrası akım yoğunluklarının sabit kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.28. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun ardışık kullanım sayısına bağlı olarak NADH'nin elektrooksidasyonu için pik akım yoğunluğundaki değişim

4.5.4.d. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun tekrar üretilebilirliği

Diğer bir çalışma olarak, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun yeniden üretilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, deney koşulları ve ortamı değiştirilmeden aynı yöntemle farklı zamanlarda rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotlar ile NADH'nin elektrokatalitik oksidasyonu çalışılmıştır. 2,0 mM NADH içeren 0,1 M PBS'de (pH 7,0) NADH'nin elektrokatalitik oksidasyonu için hazırlanan her bir elektrot kullanılarak elde edilen akım yoğunluklarının yüzdeleri belirlenmiştir (Şekil 4.29). Şekil 4.29'da elde edilen grafik incelendiğinde, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot numunelerinin, NADH'nin elektrokatalitik oksidasyonu için elde edilen akım yoğunluklarının hemen hemen aynı olduğu gözlenmiş ve % standart sapma değeri % 0,71 olarak belirlenmiştir. Bu durum, NADH'nin elektrokatalitik oksidasyonu için rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun yeniden üretilebilirlik ve yüksek tekrarlanabilirlik özelliğine sahip olduğunu göstermiştir.

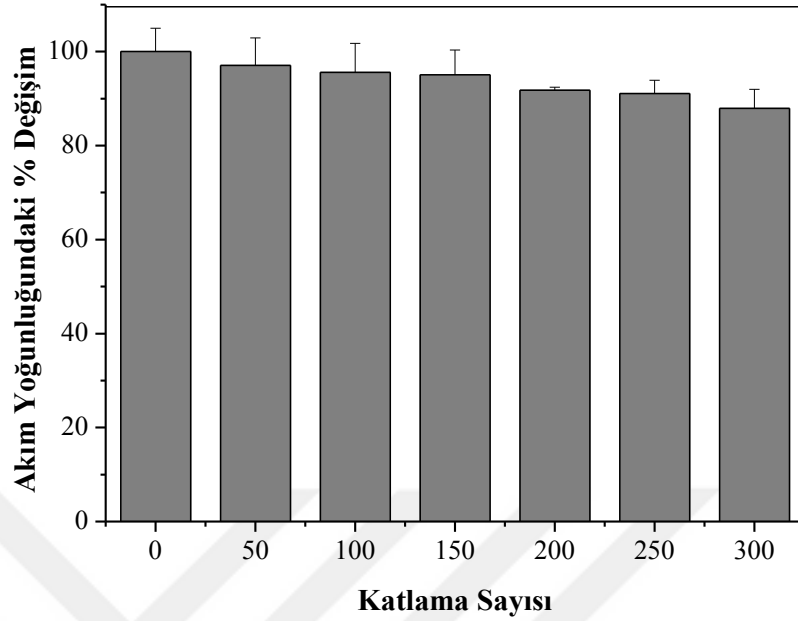


Şekil 4.29. Farklı zamanlarda, aynı yöntem ile hazırlanan rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotlar kullanılarak elde edilen NADH'in anodik pik akım yoğunluğundaki % değişim

4.5.4.e. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun esnekliği

rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun en önemli özelliklerinden birisi esnek ve dayanıklı olmasıdır. Bu elektrotun esneklik ve dayanıklılığını test etmek için, elektrot 300 kez katlanıp açılarak NADH'in elektrokatalitik oksidasyonu çalışılmıştır. Katlama işlemi, her seferinde aynı yönde ve 180° olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

2,0 mM NADH içeren 0,1 M PBS'de (pH 7,0), NADH'in elektrokatalitik oksidasyonu için katlanan elektrot numunesi kullanılarak elde edilen akım yoğunluklarındaki % değişimler, katlama sayısına karşı grafik edilmiştir (Şekil 4.30). Şekil 4.30 incelendiğinde, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotlar, 150 kez katlanıp açıldıktan sonra NADH'in elektrokatalitik oksidasyonu gerçekleştirildiğinde, başlangıç oksidasyon akım yoğunluğu değerinin sadece %7, aynı işlem 300 kez katlanıp açıldıktan sonra gerçekleştirildiğinde ise %12 azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, NADH'in elektrokatalitik oksidasyonu için rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun yüksek esneklik ve dayanıklılık özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir.



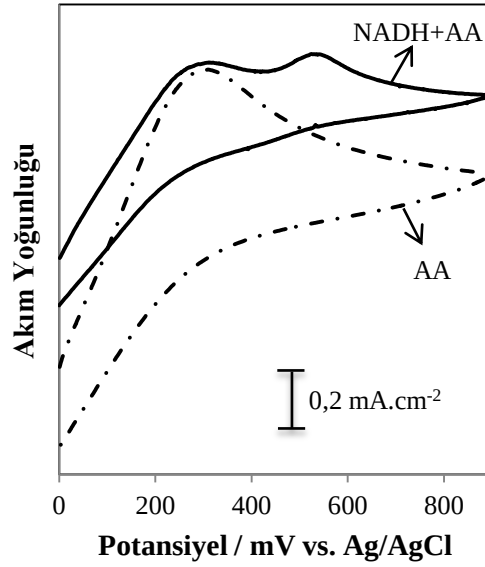
Şekil 4.30. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot üzerinde katlama sayısına bağlı olarak elde edilen NADH'in anodik pik akım yoğunluğundaki % değişim

4.5.5. NADH'in belirlenmesinde girişim çalışması ve gerçek numune analizi

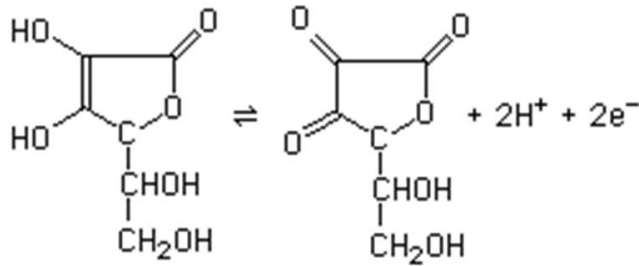
Dopamin (DA), ürik asit (ÜA) ve askorbik asit (AA), NADH'in belirlenmesinde girişim oluşturabilmektedir. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot ile NADH'in amperometrik belirlenmesi çalışılmış ve ortama DA, ÜA ve AA eklendiğinde bu maddelerin NADH ile girişim gösterdiği tespit edilmiştir. AA'den kaynaklı girişim, askorbat oksidaz (AA'nın oksidasyonunu teşvik eder) kullanılarak minimize edilebilir (Silva *et al.* 2017). Bununla beraber Nafion ile elektrot yüzeyinin kaplanması AA ve ÜA gibi maddelerin elektrot yüzeyinden uzaklaşmasını sağlar (Ribeiro *et al.* 2016). Bu gibi uygulamalarla NADH'in amperometrik belirlenmesindeki girişim etkisi azaltılabilir.

AA ve NADH'in, geleneksel elektrotlarda hemen hemen aynı potansiyelde anodik pik gösterdiği ve voltametrik cevapların çakışmasına neden olduğu bilinmektedir (Radoi and Compagnon *et al.* 2009). NADH'in elektrokimyasal belirlenmesinde AA'nın etkisini araştırmak için, sadece 2,0 mM AA içeren ve 2,0 mM NADH ile

2,0 mM AA içeren 0,1 M PBS’de (pH:7,0) rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31. 2,0 mM AA içeren ve 2,0 mM NADH+2,0 mM AA içeren 0,1 M PBS’de (pH:7,0) rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.32. Askorbik asitin yükseltgenme reaksiyonu

Şekil 4.31’de rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot kullanılarak 2,0 mM AA içeren 0,1 M PBS’de (pH:7,0) alınan voltamogram kesik çizgi ile, 2,0 mM NADH+ 2,0 mM AA içeren 0,1 M PBS’de (pH:7,0) alınan voltamogram ise düz çizgi ile verilmiştir. Şekil 4.30’daki voltamogramlar incelendiğinde, hem AA’ya, hem de NADH+AA’ya ait olan voltamogramda 305 mV’ta AA’nın yükseltgenme reaksiyonuna (Şekil 4.32) ait oksidasyon piki görülmüştür. NADH+AA içeren çözeltide alınan

voltamogramda, AA'nın oksidasyon pikinin yanında 535 mV'ta NADH'nin oksidasyon piki de gözlenmiştir. NADH+AA'ya ait voltamogramda her iki biyomoleküle ait iyi ayrılmış piklerin görülmesi ve bu piklerin potansiyel değerleri arasında oldukça fazla fark olması (230 mV), AA varlığında NADH'nin belirlenmesinde rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun girişim olmaksızın kullanılabileceğini göstermektedir.

NADH'nin belirlenmesinde, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun genel performansının çok iyi olduğu görülmüş ve bu sensör ile gerçek numunelerde NADH'nin belirlenmesi araştırılmıştır. Bu amaçla musluk suyu ve serum numunelerinde, standart ekleme yöntemiyle ilave edilen NADH miktarının, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot kullanılarak amperometrik belirlenmesi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Gerçek numunelerde NADH miktarının amperometrik olarak belirlenmesi

Numune	Eklenen Miktar (μM)	Belirlenen Miktar (μM)	Geri Kazanım (%)
İzotonik Serum	0	0	100,0
	30	$30,3 \pm 2,8$	101,0
	50	$50,3 \pm 1,4$	100,6
	100	$105,2 \pm 9,5$	105,2
Musluk Suyu	0	0	100,0
	30	$30,1 \pm 2,1$	100,3
	50	$50,2 \pm 1,6$	100,4
	100	$105,5 \pm 8,2$	105,5

NADH'nin amperometrik belirlenmesinde gerçek numuneler için elde edilen geri kazanım değerlerinin % 100'e yakın olması, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun performansının sadece standart laboratuvar çözeltilerinde değil, gerçek numunelerde de etkili olduğunu göstermiştir. Böylece gerçek numunelerde NADH'nin belirlenmesinde, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun amperometrik sensör olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır.

4.5.6. NADH'in amperometrik belirlenmesinde rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun diğer elektrotlar ile karşılaştırılması

NADH'in amperometrik belirlenmesinde temel amaç, geniş bir doğrusal çalışma aralığı, düşük gözlenebilme sınırı ve yüksek duyarlılık sağlayacak modifiye elektrotlar geliştirmektir. Literatürdeki, modifiye elektrotlar kullanılarak NADH'in amperometrik belirlenmesi ile ilgili çalışmalarda elde edilen veriler Çizelge 4.4'de sunulmuş ve bu çalışmalar, tez kapsamında elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.4'deki çalışmalar, camı karbon elektrot veya ekran baskılı elektrot gibi esnek olmayan iletken elektrotların modifiye edilmesiyle elde edilen sonuçları içermektedir. Şimdiye kadar müstakil ve esnek bir elektrot ile NADH'in belirlenmesi çalışılmamıştır. Dolayısıyla NADH'in belirlenmesinde rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun en önemli avantajı, elektrotun müstakil ve esnek olmasıdır. Hazırladığımız amperometrik sensör, bu üstün özellikleri ile in-vivo ve in-situ çalışmalar için ve modüler amaçlı araştırmalar için örnek elektrot olarak görülebilir. Bununla beraber NADH'in belirlenmesinde destekli modifiye elektrotlar için elde edilen verilerle karşılaştırma yapıldığında, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun en düşük gözlenebilme sınırına sahip olduğu görülür. Aynı zamanda rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun nispeten geniş bir doğrusal çalışma aralığına ve genel olarak iyi bir duyarlılığa sahip olduğu açıktır.

Elde edilen verilerin oldukça iyi olmasının yanında rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun müstakil olması, esneklik, dayanıklılık, kararlılık gibi özelliklere sahip olması, bu elektrotun NADH'in belirlenmesi için modüler uygulamalarda ve in-vivo çalışmalarda kullanılabilme potansiyelinin olduğunun bir göstergesidir.

Çizelge 4.4. NADH'ın amperometrik belirlenmesinde rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrotun literatürdeki diğer destekli elektrotlar ile karşılaştırılması

Elektrot materyali	Uygulanan potansiyel (mV)	Doğrusal çalışma aralığı (μM)	Duyarlılık (μA μM ⁻¹ cm ⁻²)	Gözlenebilme sınırı (μM)	Referans no
G ^[a] -PQQ ^[b] /CTS ^[c] /GCE ^[d]	320 (SCE)	0,32-220	0,421	0,16	[1]
ERGO ^[e] -PTH ^[f] /GCE	400 (SCE)	10-3900	0,143	0,1	[2]
PAH ^[g] /SPE ^[h]	600 (Ag-psödo-E)	10-5000	0,126	0,22	[3]
AuNPs-ERGO-PAH/SPE	510 (Ag-psödo-E)	10-200	0,131	3,5	[4]
CoFe ₂ O ₄ ^[i] /EGO ^[i] /GCE	450 (Ag/AgCl)	0,5-100	-	0,38	[5]
rGO/GCE	320 (Ag/AgCl)	10-600	-	0,33	[6]
G-AuNRs ^[j] /GCE	400 (Ag/AgCl)	20-160	0,010	6,0	[7]
GS ^[k] /GCE	500 (SCE)	5-1400	-	20	[8]
rGO/GCE	350 (Ag/AgCl)	0-500	-	0,6	[9]
Au-rGO/CTS/GCE	350 (SCE)	1,5-320	0,318	1,2	[10]
Au-TiO ₂ /G/GCE	400 (Ag/AgCl)	10-240	0,229	0,2	[11]
DNA/G/MB/GCE	100 (Ag/AgCl)	10-1500	-	1,0	[12]
PNWs ^[l] -G/GCE	500 (Ag/AgCl)	50-600	0,100	1,2	[13]
rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot	535 (Ag/AgCl)	0,25-400	0,16	0,072	Bu çalışma
[a] grafen [b] Piroloquinoline quinone [c] çitosan [d] camısı karbon elektrot [e] elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO [f] politiyonin [g] poli(alilamin hidroklorür) [h] ekran baskılı elektrot [i] kobalt ferrit [j] eksfoliye edilmiş GO [k] Au nanoçubuklar [l] grafen nanotabakaları [l] peptit nanotelleri			[1] Han <i>et al.</i> 2017 [2] Li <i>et al.</i> (2013) [3] Rotariu <i>et al.</i> (2014) [4] Istrate <i>et al.</i> (2016) [5] Ensafi <i>et al.</i> (2016) [6] Tabrizi <i>et al.</i> (2014) [7] Li <i>et al.</i> (2013) [8] Guo <i>et al.</i> (2011) [9] Tabrizi <i>et al.</i> (2014) [10] Chang <i>et al.</i> (2011) [11] Fan <i>et al.</i> (2012) [12] Ferreira <i>et al.</i> (2013) [13] Li <i>et al.</i> (2013)		

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, müstakil ve esnek rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrot, rGO tabakaları üzerine adsorplanan MB moleküllerinin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Hazırlanan bu elektrot çok farklı yöntemlerle karakterize edilerek iletkenlik ve elektrokimyasal performans gibi özellikleri incelenmiş ve NADH'ın amperometrik olarak belirlenmesinde kullanılmıştır.

GO sentezi için kimyasal bir yöntem olan modifiye Hummers yöntemi kullanılmıştır. GO dispersiyonuna MB ve AgNPs ilavesi ve sonrasında ultrasonik uygulama ile kompozit süspansiyonu elde edilmiştir. Kompozit süspansiyonu vakum filtrasyon ile uygun bir membrandan filtre edilerek membran üzerinde GO/MB/AgNPs kağıt elde edilmiş ve GO/MB/AgNPs kağıdın membrandan ayrılarak HI çözeltisi içinde indirgenmesi sonucu rGO/MB/AgNPs kompozit elektrot hazırlanmıştır. Bu rGO/MB/AgNPs kompozit elektrot, MB içermeyen üç elektrotlu hücrede çalışma elektrotu olarak kullanılmış, kompozit yapısında bulunan MB'nin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve sonuçta esnek rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrot elde edilmiştir.

rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun elektriksel iletkenliği $4,43 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Dönüşümlü voltametri çalışmaları, rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun yeterli iletkenliğe ve yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Morfolojik incelemeler sonucu, bu kompozit elektrotun grafen tabakalarının üst üste gelmesiyle oluşan bir kağıt yapısına sahip olduğu ve elektrot yüzeyinin polimerik bir film ile kaplı olduğu belirlenmiştir. Raman spektroskopisi çalışmaları, kompozit yapısında bulunan MB'nin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonunun kompozit kağıtta bulunan kusurların azalmasına neden olduğu görülmüştür. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi sonuçları ile rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun yapısında bulunan MB ve AgNPs'nin varlığı gösterilmiştir. X-ışınları difraksiyonu verileri, kompozit yapısında bulunan MB'nin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonu sonucu oluşan rGO/poli(MB)/AgNPs

kompozit kağıdın tabakalar arası mesafesinin azaldığı bulunmuştur. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları, kompozit elektrotun düşük elektrokimyasal yük transfer direncine sahip olduğunu göstermiştir.

Müstakil ve esnek rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun yapısında bulunan MB'nin yüzey sınırlı elektropolimerizasyonunda çevrim sayısı 15 ve kompozit elektrotun NADH'ın amperometrik olarak belirlenmesinde kullanılması için analit çözeltisinin pH değeri 7,0 olarak optimize edilmiştir. Müstakil rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrot kullanılarak yapılan NADH'ın amperometrik sensör çalışmalarında, kompozit elektrotun düşük dedeksiyon limiti, geniş doğrusal çalışma aralığı ve yüksek duyarlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Stabilitate çalışmaları, esnek rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun oldukça yüksek bir kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit kağıt elektrot, gerçek numune analizlerinde sensör olarak kullanılmış ve % 100'e yakın geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Literatürdeki, modifiye elektrotlar kullanılarak NADH'ın amperometrik belirlenmesi ile ilgili çalışmalarda elde edilen veriler, tez kapsamında elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmış ve rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun en düşük gözlenebilirlik sınırına sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber rGO/poli(MB)/AgNPs kompozit elektrotun sahip olduğu müstakil ve esnek özellikleriyle önemli avantaj sağladığı ve hazırlanan bu amperometrik sensörün modüler amaçlı çalışmalarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Alanyalioglu, M., Segura J. J., Oro-Sole, J. and Casan-Pastor, N., 2012. "The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes." *Carbon* 50(1): 142-152.
- Allen J., Bard, Larry R., Faulkner 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York
- An, Y. M., Han, W. B., Han, J. C., Zhao, G. D., Zhou, S. B. and Zhang, X. H., 2016. "Synergistic effect on the mechanical behaviors of ternary graphene oxide-zirconium diboride-poly(vinyl alcohol) papers." *Materials & Design* 112: 275-281.
- An, Y. M., Han, W. B., Han, J. C., Zhao, G. D., Zhou, S. B. and Zhang, X. H., 2016. "Synergistic effect on the mechanical behaviors of ternary graphene oxide-zirconium diboride-poly(vinyl alcohol) papers." *Materials & Design* 112: 275-281.
- Anonymous, 2017a. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/71/Graphene_structure.svg/512px-Graphene_structure.svg.png
- Anonymous, 2017b. https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope
- Anonymous, 2017c. <http://www.slideshare.net/taransidhu07/graphene-53745745>
- Anonymous, 2017d. <http://www.intechopen.com/books/advances-in-graphene-science/synthesis-and-biomedical-applications-of-graphene-present-and-future-trends>
- Anonymous, 2017e. <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s23-electrochemistry.html>.
- Anonymous, 2017f. http://www.ijcambria.com/ALS_Reference_Electrodes.htm.
- Anonymous, 2017h. <http://glossary.periodni.com/glossary.php?en=silver%2Fsilver-chloride+electrode>.
- Anonymous, 2017i. <https://www.als-japan.com/1340.html>.
- Anonymous, 2017j. https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene_oxide_paper
- Anonymous, 2017k. <https://global.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>
- Anonymous, 2017l. <https://www.maths.tcd.ie/~bmurphy/thesis/thesisse3.html>
- Bartlett, P. N. and Simon, E., 2003. "Measurement of the kinetic isotope effect for the oxidation of NADH at a poly(aniline)-modified electrode." *Journal of the American Chemical Society* 125(14): 4014-4015.
- Bayrak B., 2010. Fenotoyazın türü boyar maddelerle modifiye camı karbon elektrot kullanılarak nadh'nın fotoelektrokatalitik yükseltgenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Birkmayer, G.D., 1993. NADH the energizing coenzyme. In: *A Keats Good Health Guide*. pp.1-22.
- Boehm, H. P., Clauss, A., Hoffmann, U., 1960. "Graphite oxide and its membrane properties". *Journal de Chimie Physique (France) Merged with Rev. Gen. Colloides to form J. Chim. Phys. Rev. Gen. Colloides*. 58 (12): 110-117.
- Bokobza, L., Bruneel, J. L. and Couzi, M., 2014. "Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer

- graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites." *Vibrational Spectroscopy* 74: 57-63.
- Bokobza, L., Bruneel, J. L. and M. Couzi, 2014. "Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites." *Vibrational Spectroscopy* 74: 57-63.
- Brodie, B.C., 1960. Sur le Poids Atomique Du Graphite. *Ann. Chim. Phys.* 59, 466-72.
- Cattrall, R., 1997. "Chemical sensors" Oxford University Press, Oxford.
- Chang, C. C., Yau, S. L., Tu, J. W. and Yang, J. S., 2003. "Examination of the electrified interfaces of Au(111) in 0.1 M HClO₄ containing organic iodide compounds with cyclic voltammetry and in situ scanning tunneling microscopy." *Surface Science* 523(1-2): 59-67.
- Chang, H. C., Wu, X. J., Wu, C. Y., Chen, Y., Jiang, H. and Wang, X. M., 2011. "Catalytic oxidation and determination of beta-NADH using self-assembly hybrid of gold nanoparticles and graphene." *Analyst* 136(13): 2735-2740.
- Chen, J. T., Fu, Y. J., An, Q. F., Lo, S. C., Huang, S. H., Hung, W. S., Hu, C. C., Lee, K. R. and Lai, J. Y., 2013. "Tuning nanostructure of graphene oxide/polyelectrolyte LbL assemblies by controlling pH of GO suspension to fabricate transparent and super gas barrier films." *Nanoscale* 5(19): 9081-9088.
- Chen, J., Bi, H., Sun, S. R., Tang, Y. F., Zhao, W., Lin, T. Q., Wan, D. Y., Huang, F. Q., Zhou, X. D., Xie, X. M. and Jiang, M. H., 2013. "Highly Conductive and Flexible Paper of 1D Silver-Nanowire-Doped Graphene." *Acs Applied Materials & Interfaces* 5(4): 1408-1413.
- Chenault, H. K. and G. M. Whitesides, 1987. "Regeneration of Nicotinamide Cofactors for Use in Organic-Synthesis." *Applied Biochemistry and Biotechnology* 14(2): 147-197.
- Chi, K., Zhang, Z. Y., Xi, J. B., Huang, Y. A., Xiao, F., Wang, S. and Liu, Y. Q., 2014. "Freestanding Graphene Paper Supported Three-Dimensional Porous Graphene-Polyaniline Nanoconnposite Synthesized by Inkjet Printing and in Flexible All-Solid-State Supercapacitor." *Acs Applied Materials & Interfaces* 6(18): 16312-16319.
- Clavilier, J., Faure, R., Guinet, G., Durand, R., 1980. Preparation of mono-crystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110)planes. *J. Electroanal. Chem.* 107, 205.
- Compton, O. C. and S. T. Nguyen, 2010. "Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials." *Small* 6(6): 711-723.
- Compton, O. C., Jain, B., Dikin, D. A., Abouimrane, A., Amine, K. and Nguyen, S. T., 2011. "Chemically Active Reduced Graphene Oxide with Tunable C/O Ratios." *Acs Nano* 5(6): 4380-4391.
- Compton, O. C., Jain, B., Dikin, D. A., Abouimrane, A., Amine, K. and Nguyen, S. T., 2011. "Chemically Active Reduced Graphene Oxide with Tunable C/O Ratios." *Acs Nano* 5(6): 4380-4391.
- Dagci, K. and Alanyalioglu, M., 2011. "Surface-Confined Electropolymerization of Methylene Blue on Gold Electrodes." *Electroanalysis* 23(3): 777-783.
- Dagci, K. and Alanyalioglu, M., 2016. "Preparation of Free-Standing and Flexible Graphene/Ag Nanoparticles/Poly(pyronin Y) Hybrid Paper Electrode for

- Amperometric Determination of Nitrite." *Acs Applied Materials & Interfaces* 8(4): 2713-2722.
- Dağcı, K., 2010. Metilen Mavisi Düzenli Tek Tabaka Yapılarının Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dağcı, K., 2015. Poli(pyronin y) ince filmlerininve müstakil grafen/poli(pyronin y)/gümüş nanopartikül elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve nitritin amperometrik tayininde kullanılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Das, A. K., Maiti, S. and Khatua, B. B., 2015. "High performance electrode material prepared through in-situ polymerization of aniline in the presence of zinc acetate and graphene nanoplatelets for supercapacitor application." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 739: 10-19.
- Das, A. K., Maiti, S. and Khatua, B. B., 2015. "High performance electrode material prepared through in-situ polymerization of aniline in the presence of zinc acetate and graphene nanoplatelets for supercapacitor application." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 739: 10-19.
- Dikin, D. A., S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, 2007. "Preparation and characterization of graphene oxide paper." *Nature* 448(7152): 457-460.
- Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H. B., Evmenenko G., Nguyen, S. T. and Ruoff, R. S., 2007. "Preparation and characterization of graphene oxide paper." *Nature* 448(7152): 457-460.
- Dilgin, Y., Canarlan, S., Ayyildiz, O., Ertek, B., Nişli, G., 2012. Flow injection analysis of sulphide based on its photoelectrocatalytic oxidation at polymethylene blue modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta* 66: 173-179.
- Dong, X. C., Wang, X. W., Wang, L. H., Song, H., Zhang, H., Huang, W. and Chen, P., 2012. "3D Graphene Foam as a Monolithic and Macroporous Carbon Electrode for Electrochemical Sensing." *Acs Applied Materials & Interfaces* 4(6): 3129-3133.
- Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Salunkhe, R. R. and Lokhande, C. D., 2010. "Conversion of interlocked cube-like Mn₃O₄ into nanoflakes of layered birnessite MnO₂ during supercapacitive studies." *Journal of Alloys and Compounds* 496(1-2): 370-375.
- Dubal, D. P., Lee, S. H., Kim, J. G., Kim, W. B. and Lokhande, C. D., 2012. "Porous polypyrrole clusters prepared by electropolymerization for a high performance supercapacitor." *Journal of Materials Chemistry* 22(7): 3044-3052.
- Ensafi, A. A., Alinajafi, H. A., Jafari-Asl, M., Rezaei, B. and Ghazaei, F., 2016. "Cobalt ferrite nanoparticles decorated on exfoliated graphene oxide, application for amperometric determination of NADH and H₂O₂." *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* 60: 276-284.
- Erçarıkçı, E., 2014. Poli(metilen mavisi)/grafen nanokompozit ince filmlerinin sentezi ve elektrokatalitik uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Ercarikci, E., Dagci, K., Topcu, E. and Alanyalioglu, M., 2014. "Electrochemical preparation of poly(methylene blue)/graphene nanocomposite thin films." *Materials Research Bulletin* 55: 95-101.
- Fan, Y., Yang, X., Yang, C. P. and Liu, J. H., 2012. "Au-TiO₂/Graphene Nanocomposite Film for Electrochemical Sensing of Hydrogen Peroxide and NADH." *Electroanalysis* 24(6): 1334-1339.
- Ferrari, A. C., 2007. "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects." *Solid State Communications* 143(1-2): 47-57.
- Ferreira, G. M. M., de Oliveira, F. M., Leite, F. R. F., Maroneze, C. M., Kubota, L. T., Damos, F. S. and Luz, R. D. S., 2013. "DNA and graphene as a new efficient platform for entrapment of methylene blue (MB): Studies of the electrocatalytic oxidation of beta-nicotinamide adenine dinucleotide." *Electrochimica Acta* 111: 543-551.
- Gao, H. C., Wang, Y. X., Xiao, F., Ching, C. B. and Duan, H. W., 2012. "Growth of Copper Nanocubes on Graphene Paper as Free-Standing Electrodes for Direct Hydrazine Fuel Cells." *Journal of Physical Chemistry C* 116(14): 7719-7725.
- Gao, H. C., Xiao, F., Ching, C. B. and Duan, H. W., 2012. "Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors Based on Free-Standing Carbon Nanotube/Graphene and Mn₃O₄ Nanoparticle/Graphene Paper Electrodes." *Acs Applied Materials & Interfaces* 4(12): 7020-7026.
- Gao, T., Huang, K., Qi, X., Li, H. X., Yang, L. W. and Zhong, J. X., 2014. "Free-standing SnO₂ nanoparticles@graphene hybrid paper for advanced lithium-ion batteries." *Ceramics International* 40(5): 6891-6897.
- Garcia-Pineda, I., Mayen, M., Rodriguez-Mellado, J. M. and Rodriguez-Amaro, R., 2013. "NADH Electrocatalytic Oxidation on Gold Nanoparticle-Modified PVC/TTF-TCNQ Composite Electrode. Application as Amperometric Sensor." *Electroanalysis* 25(8): 1981-1987.
- Geim, A. K. and Novoselov, K. S. 2007. "The rise of graphene." *Nature Materials* 6(3): 183-191.
- Gorton, L. ve Dominguez, E., 2002. *Encyclopedia of Electrochemistry* Edited by Allen J. Bard and Martin Stratmann, Volume 9, *Bioelectrochemistry* edited by George S. Wilson, Wiley WCH Verlag.
- Gözükara E, M., 2001. *Biyokimya* (4. Baskı). Cilt 2, Nobel Tıp Kitapevi, Ankara. 680-683.
- Gözükara, E., 2001. *Biyokimya*, cilt 2, dördüncü baskı, 680-682.
- Guo, K., Qian, K., Zhang, S., Kong, J. L., Yu, C. Z. and Liu, B. H., 2011. "Bioelectrocatalysis of NADH and ethanol based on graphene sheets modified electrodes." *Talanta* 85(2): 1174-1179.
- Han, S. Y., Du, T. Y., Jiang, H. and Wang, X. M., 2017. "Synergistic effect of pyrroloquinoline quinone and graphene nano-interface for facile fabrication of sensitive NADH biosensor." *Biosensors & Bioelectronics* 89: 422-429.
- He, H. K. and Gao, C., 2010. "Supraparamagnetic, Conductive, and Processable Multifunctional Graphene Nanosheets Coated with High-Density Fe₃O₄ Nanoparticles." *Acs Applied Materials & Interfaces* 2(11): 3201-3210.
- He, W. S., Sun, Y. M., Xi, J. B., Abdurhman, A. A. M., Ren, J. H. and Duan, H. W., 2016. "Printing graphene-carbon nanotube-ionic liquid gel on graphene paper:

- Towards flexible electrodes with efficient loading of PtAu alloy nanoparticles for electrochemical sensing of blood glucose." *Analytica Chimica Acta* 903: 61-68.
- Hibino, H., Kageshima, H. and Nagase, M., 2010. "Epitaxial few-layer graphene: towards single crystal growth." *Journal of Physics D-Applied Physics* 43(37).
- Hicran Tecer, Doktora Tezi, 2013, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Alüminyum-Zirkonyum İkili Alaşımının Elektriksel İletkenlik ve Çekme Mukavemeti Özelliklerinin İncelenmesi
- Hu, T., Sun, X., Sun, H. T., Yu, M. P., Lu, F. Y., Liu, C. S. and Lian, J., 2013. "Flexible free-standing graphene-TiO₂ hybrid paper for use as lithium ion battery anode materials." *Carbon* 51: 322-326.
- Hu, W., Peng, C., Luo, W., Lv, M., Li, X., Li, D., Huang, Q. and Fan, C., 2010. "Graphene-based antibacterial paper." *ACS Nano* 4(7): 4317-4323.
- Huang, D. K., Zhang, B. Y., Zhang, Y. B., Zhan, F., Xu, X. B., Shen, Y. and Wang, M. K., 2013. "Electrochemically reduced graphene oxide multilayer films as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction." *Journal of Materials Chemistry A* 1(4): 1415-1420.
- Hummers, W. and Offeman, R. E. J., 1958. Preparation of graphitic oxide. *Am. Chem. Soc.*, 80, 1339.
- Istrate, O. M., Rotariu, L., Marinescu, V. E. and Bala, C., 2016. "NADH sensing platform based on electrochemically generated reduced graphene oxide-gold nanoparticles composite stabilized with poly(allylamine hydrochloride)." *Sensors and Actuators B-Chemical* 223: 697-704.
- Kaplan, I. H., Dagci, K. and Alanyalioglu, M., 2010. "Nucleation and Growth Mechanism of Electropolymerization of Methylene Blue: The Effect of Preparation Potential on Poly(methylene blue) Structure." *Electroanalysis* 22(22): 2694-2701.
- Karyakin, A. A., Strakhova, A.K., Karyakine, E.E., Varfolomeyev, S.D. and Yatsimirsky, A.K., 1993. The electrochemical polymerization of methylene blue and bioelectrochemical activity of the resulting film. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 32, 35-43.
- Katsnelson, M. I., 2007. "Graphene: carbon in two dimensions." *Materials Today* 10(1-2): 20-27.
- Keeley, G. P., McEvoy, N., Nolan, H., Holzinger, M., Cosnier, S. and Duesberg, G. S., 2014. Electroanalytical Sensing Properties of Pristine and Functionalized Multilayer Graphene. *Chemistry of Materials* 26(5): 1807-1812.
- Kenan, S., 2014. Au(111) tayini için polimer esaslı optik sensör geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kertesz, V. and G. J. Van Berkel, 2001. "Electropolymerization of methylene blue investigated using on-line electrochemistry/electrospray mass spectrometry." *Electroanalysis* 13(17): 1425-1430.
- Kertesz, V. and Van Berkel, G. J. 2001. "Electropolymerization of methylene blue investigated using on-line electrochemistry/electrospray mass spectrometry." *Electroanalysis* 13(17): 1425-1430.
- Knieke, C., Berger, A., Voigt, M., Taylor, R. N. K., Rohrl, J. and Peukert, W., 2010. "Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination." *Carbon* 48(11): 3196-3204.

- Knieke, C., Berger, A., Voigt, M., Taylor, R. N. K., Rohrl, J. and Peukert, W., 2010. "Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination." *Carbon* 48(11): 3196-3204.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. and Smalley, R. E., 1985. "C-60 - Buckminsterfullerene." *Nature* 318(6042): 162-163.
- Li, H. W., Zhao, F. Q., Zhao, J. and Zeng, B. Z., 2005. "Adsorptive and stripping behavior of methylene blue at gold electrodes in the presence of cationic gemini surfactants." *Electrochimica Acta* 51(2): 297-303.
- Li, L., Lu, H. M. and Deng, L., 2013. "A sensitive NADH and ethanol biosensor based on graphene-Au nanorods nanocomposites." *Talanta* 113: 1-6.
- Li, P. P., Chen, X. and Yang, W. S., 2013. "Graphene-Induced Self-Assembly of Peptides into Macroscopic-Scale Organized Nanowire Arrays for Electrochemical NADH Sensing." *Langmuir* 29(27): 8629-8635.
- Li, Y. H., Du, Q. J., Liu, T. H., Peng, X. J., Wang, J. J., Sun, J. K., Wang, Y. H., Wu, S. L., Wang, Z. H., Xia, Y. Z. and Xia, L. H., 2013. "Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes." *Chemical Engineering Research & Design* 91(2): 361-368.
- Li, Z., Y. Huang, Chen, L., Qin, X. L., Huang, Z., Zhou, Y. P., Meng, Y., Li, J., Huang, S. Y., Liu, Y., Wang, W., Xie, Q. J. and Yao, S. Z., 2013. "Amperometric biosensor for NADH and ethanol based on electroreduced graphene oxide-polythionine nanocomposite film." *Sensors and Actuators B-Chemical* 181: 280-287.
- Liu, F., Song, S. Y., Xue, D. F. and Zhang, H. J., 2012. "Folded Structured Graphene Paper for High Performance Electrode Materials." *Advanced Materials* 24(8): 1089-1094.
- Liu, H. Y., Kuila, T., Kim, N. H., Ku, B. C. and Lee, J. H., 2013. "In situ synthesis of the reduced graphene oxide-polyethyleneimine composite and its gas barrier properties." *Journal of Materials Chemistry A* 1(11): 3739-3746.
- Liu, J. C. and Mu, S. L., 1999. "The electrochemical polymerization of methylene blue and properties of polymethylene blue." *Synthetic Metals* 107(3): 159-165.
- Liu, J. F., Yu, S. J., Y. G. Yin and J. B. Chao, 2012. "Methods for separation, identification, characterization and quantification of silver nanoparticles." *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 33: 95-106.
- Liu, N., F. Luo, H. X. Wu, Y. H. Liu, C. Zhang and J. Chen, 2008. "One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite." *Advanced Functional Materials* 18(10): 1518-1525.
- Liu, Q., Y. Li, L. Y. Zhang, D. Li, C. H. Fan and Y. T. Long, 2010. "Comparative Studies on Electrocatalytic Activities of Chemically Reduced Graphene Oxide and Electrochemically Reduced Graphene Oxide Noncovalently Functionalized with Poly(methylene blue)." *Electroanalysis* 22(23): 2862-2870.
- Liu, T. H., Y. H. Li, Q. J. Du, J. K. Sun, Y. Q. Jiao, G. M. Yang, Z. H. Wang, Y. Z. Xia, W. Zhang, K. L. Wang, H. W. Zhu and D. H. Wu, 2012. "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene." *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 90: 197-203.
- Mao, H., Li, Y. X., Liu, X. C., Zhang, W. J., C. Wang, S. S. Al-Deyab and M. El-Newehy, 2011. "The application of novel spindle-like polypyrrole hollow

- nanocapsules containing Pt nanoparticles in electrocatalysis oxidation of nicotinamide adenine dinucleotide (NADH)." *Journal of Colloid and Interface Science* 356(2): 757-762.
- Mao, K. X., Wu, D., Li, Y., Ma, H. M., Ni, Z. Z., Yu, H. Q., Luo, C. N., Wei, Q. Du, and B., 2012. "Label-free electrochemical immunosensor based on graphene/methylene blue nanocomposite." *Analytical Biochemistry* 422(1): 22-27.
- Marinho, M. I. C., Cabral, M. F. and Mazo, L. H., 2012. "Is the poly (methylene blue)-modified glassy carbon electrode an adequate electrode for the simple detection of thiols and amino acid-based molecules?" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 685: 8-14.
- Nien, P. C., Chen, P. Y. and Ho, K. C., 2009. "On the amperometric detection and electrocatalytic analysis of ascorbic acid and dopamine using a poly(acriflavine)-modified electrode." *Sensors and Actuators B-Chemical* 140(1): 58-64.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V. and Firsov, A. A., 2005. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene." *Nature* 438(7065): 197-200.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A., 2004. "Electric field effect in atomically thin carbon films." *Science* 306(5696): 666-669.
- Omar, F. S., Duraisamy, N., Ramesh, K. and Ramesh, S., 2016. "Conducting polymer and its composite materials based electrochemical sensor for Nicotinamide Adenine Dinucleotide (NADH)." *Biosensors & Bioelectronics* 79: 763-775.
- Ozturk, A. and Alanyalioglu, M., 2016. "Electrochemical fabrication and amperometric sensor application of graphene sheets." *Superlattices and Microstructures* 95: 56-64.
- Park, S. and Ruoff, R. S., 2015. "Synthesis and characterization of chemically modified graphenes." *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 20(5-6): 322-328.
- Park, S. K., Seong, C. Y., Yoo, S. and Piao, Y., 2016. "Porous Mn₃O₄ nanorod/reduced graphene oxide hybrid paper as a flexible and binder-free anode material for lithium ion battery." *Energy* 99: 266-273.
- Patole, A. and Lubineau, G., 2015. "Carbon nanotubes with silver nanoparticle decoration and conductive polymer coating for improving the electrical conductivity of polycarbonate composites." *Carbon* 81: 720-730.
- Pei, S. F., Zhao, J. P., Du, J. H., Ren, W. C. and Cheng, H. M., 2010. "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids." *Carbon* 48(15): 4466-4474.
- Peng, X. Y. and R. Ahuja, 2008. "Symmetry Breaking Induced Bandgap in Epitaxial Graphene Layers on SiC." *Nano Letters* 8(12): 4464-4468.
- Perrozzi, F., Prezioso, S. and Ottaviano, L., 2015. "Graphene oxide: from fundamentals to applications." *Journal of Physics-Condensed Matter* 27(1).
- Ping, J. F., Wang, Y. X., Fan, K., Wu, J. and Ying, Y. B., 2011. "Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode and its electrochemical biosensing application." *Biosensors & Bioelectronics* 28(1): 204-209.
- Radoi, A. and Compagnone, D., 2009. "Recent advances in NADH electrochemical sensing design." *Bioelectrochemistry* 76(1-2): 126-134.

- Rajaram, R., Anandhakumar, S. and Mathiyarasu, J., 2015. "Electrocatalytic oxidation of NADH at low overpotential using nanoporous poly(3,4)-ethylenedioxythiophene modified glassy carbon electrode." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 746: 75-81.
- Ribeiro, J.A., Fernandes, P.M.V., Pereira, C.M., Silva, F., 2016. Electrochemical sensors and biosensors for determination of catecholamine neurotransmitters: A review. *Talanta*, (160): 653–679.
- Rincon, R. A., Artyushkova, K., Mojica, M., Germain, M. N., Minter, S. D. and Atanassov, P., 2010. "Structure and Electrochemical Properties of Electrocatalysts for NADH Oxidation." *Electroanalysis* 22(7-8): 799-806.
- Rotariu, L., Istrate, O. M. and Bala, C., 2014. "Poly(allylamine hydrochloride) modified screen-printed carbon electrode for sensitive and selective detection of NADH." *Sensors and Actuators B-Chemical* 191: 491-497.
- Saleh, F. S., Okajima, T., Kitamura, F., Mao, L. Q. and Ohsaka, T., 2011. "Poly(phenosafranin)-functionalized single-walled carbon nanotube as nanocomposite electrocatalysts: Fabrication and electrocatalysis for NADH oxidation." *Electrochimica Acta* 56(13): 4916-4923.
- Sangamithirai, D., Narayanan, V., Muthuraaman, B. and Stephen, A., 2015. "Investigations on the performance of poly(o-anisidine)/graphene nanocomposites for the electrochemical detection of NADH." *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* 55: 579-591.
- Schlereth, D. D. and Karyakin, A. A., 1995. "Electropolymerization of Phenothiazine, Phenoxazine and Phenazine Derivatives - Characterization of the Polymers by Uv-Visible Difference Spectroelectrochemistry and Fourier-Transform Ir Spectroscopy." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 395(1-2): 221-232.
- Shan, C. S., Yang, H. F., Han, D. X., Zhang, Q. X., Ivaska, A. and Niu, L., 2010. "Electrochemical determination of NADH and ethanol based on ionic liquid-functionalized graphene." *Biosensors & Bioelectronics* 25(6): 1504-1508.
- Silva, L. V., Lopes, C. B., Silva, W. C., Paiva Y. G., 2017. Electropolymerization of ferulic acid on multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode as a versatile platform for NADH, dopamine and epinephrine separate detection. *Microchemical Journal* (133): 460–467.
- Simon, E. ve Bartlett, P. N., 2003. Biomolecular Films, Design, Function and Applications. In: Rusling J.F., Ed: Marcel Dekker, New York.
- Skoog, D.A., 1981. Principles of Instrumental Analysis.
- Solomon, S. D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A. V., Rutkowsky, S. A., Boritz, C. and Mulfinger, L., 2007. "Synthesis and study of silver nanoparticles." *Journal of Chemical Education* 84(2), 322-325.
- Song, S. Q., Zhai, Y. H. and Zhang, Y., 2016. "Bioinspired Graphene Oxide/Polymer Nanocomposite Paper with High Strength, Toughness, and Dielectric Constant." *Acs Applied Materials & Interfaces* 8(45): 31264-31272.
- Staudenmaier, L., 1898. Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure'. *Ber. Deut. Chem. Ges*, 31, 1481-99.
- Stein, A. E., 2012. *Fragments: Coping with Attention Deficit Disorder*. Routledge, London.

- Stetter, J. R., Penrose, W. R. and Yao, S., 2003. "Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS." *Journal of the Electrochemical Society* 150(2): S11-S16.
- Sun, W., Wang, Y. H., Zhang, Y. Y., Ju, X. M., Li, G. J. and Sun, Z. F., 2012. "Poly(methylene blue) functionalized graphene modified carbon ionic liquid electrode for the electrochemical detection of dopamine." *Analytica Chimica Acta* 751: 59-65.
- Sun, Y. M., He, K., Zhang, Z. F., Zhou, A. J. and Duan, H. W., 2015. "Real-time electrochemical detection of hydrogen peroxide secretion in live cells by Pt nanoparticles decorated graphene-carbon nanotube hybrid paper electrode." *Biosensors & Bioelectronics* 68: 358-364.
- Tabrizi, M. A. and Zand, Z., 2014. "A Facile One-Step Method for the Synthesis of Reduced Graphene Oxide Nanocomposites by NADH as Reducing Agent and Its Application in NADH Sensing." *Electroanalysis* 26(1): 171-177.
- Tabrizi, M. A., Azar, S. J. and Varkani, J. N., 2014. "Eco-synthesis of graphene and its use in dihydronicotinamide adenine dinucleotide sensing." *Analytical Biochemistry* 460: 29-35.
- Tüzün C., 2005. *Biyokimya* (5. baskı). Palme Yayıncılık, Ankara. 110-113
- Wang, G. Q., Xing, W. and Zhuo, S. P., 2012. "The production of polyaniline/graphene hybrids for use as a counter electrode in dye-sensitized solar cells." *Electrochimica Acta* 66: 151-157.
- Wang, R. H., Xu, C. H., Sun, J., Gao, L. and Lin, C. C., 2013. "Flexible free-standing hollow Fe₃O₄/graphene hybrid films for lithium-ion batteries." *Journal of Materials Chemistry A* 1(5): 1794-1800.
- Wang, R. H., Xu, C. H., Sun, J., Liu, Y. Q., Gao, L. and Lin, C. C., 2013. "Free-standing and binder-free lithium-ion electrodes based on robust layered assembly of graphene and Co₃O₄ nanosheets." *Nanoscale* 5(15): 6960-6967.
- Xiao, F., Li, Y. Q., Gao, H. C., Ge, S. B. and Duan, H. W., 2013. "Growth of coral-like PtAu-MnO₂ binary nanocomposites on free-standing graphene paper for flexible nonenzymatic glucose sensors." *Biosensors & Bioelectronics* 41: 417-423.
- Xiao, F., Song, J. B., Gao, H. C., Zan, X. L., Xu, R. and Duan, H. W., 2012. "Coating Graphene Paper with 2D-Assembly of Electrocatalytic Nanoparticles: A Modular Approach toward High-Performance Flexible Electrodes." *Acs Nano* 6(1): 100-110.
- Xie, G. Q., Xi, P. X., Liu, H. Y., Chen, F. J., Huang, L., Shi Y. J., Hou, F. P., Zeng, Z. Z., Shao, C. W. and Wang, J., 2012. "A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄ hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution (vol 22, pg 1033, 2012." *Journal of Materials Chemistry* 22(48): 25485-25485.
- Xu, Z. X., Gao, H. Y. and Guoxin, H., 2011. "Solution-based synthesis and characterization of a silver nanoparticle-graphene hybrid film." *Carbon* 49(14): 4731-4738.
- Yan, X. B., Chen, J. T., Yang, J., Xue, Q. J. and Miele, P., 2010. "Fabrication of Free-Standing, Electrochemically Active, and Biocompatible Graphene Oxide-Polyaniline and Graphene-Polyaniline Hybrid Papers." *Acs Applied Materials & Interfaces* 2(9): 2521-2529.

- Yang, D. W. and Liu, H. H., 2009. "Poly(brilliant cresyl blue)-carbonnanotube modified electrodes for determination of NADH and fabrication of ethanol dehydrogenase-based biosensor." *Biosensors & Bioelectronics* 25(4): 733-738.
- Yang, S. L., Li, G., Zhao, J. H., Zhu, H. M. and Qu, L. B., 2014. "Electrochemical preparation of Ag nanoparticles/poly(methylene blue) functionalized graphene nanocomposite film modified electrode for sensitive determination of rutin." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 717: 225-230.
- Yang, S. T., Chen, S., Chang, Y. L., Cao, A. N., Liu, Y. F. and Wang, H. F., 2011. "Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide." *Journal of Colloid and Interface Science* 359(1): 24-29.
- Young, A. F. and Kim, P., 2009. "Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions." *Nature Physics* 5(3): 222-226.
- Zan, X. L., Fang, Z., Wu, J., Xiao, F., Huo, F. W. and Duan, H. W., 2013. "Freestanding graphene paper decorated with 2D-assembly of Au@Pt nanoparticles as flexible biosensors to monitor live cell secretion of nitric oxide." *Biosensors & Bioelectronics* 49: 71-78.
- Zhang, D. D., Fu, L., Liao, L., Dai, B., Zou, R. and Zhang, C. X., 2012. "Electrochemically functional graphene nanostructure and layer-by-layer nanocomposite incorporating adsorption of electroactive methylene blue." *Electrochimica Acta* 75: 71-79.
- Zhang, M. W., Haider, A., Hou, C. Y., Ulstrup, J. and Chi, Q. J., 2016. "Free-standing and flexible graphene papers as disposable non-enzymatic electrochemical sensors." *Bioelectrochemistry* 109: 87-94.
- Zhang, W. J., Zhou, C. J., Zhou, W. C., Lei, A. H., Zhang, Q. L., Wan, Q. and Zou, B. S., 2011. "Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 87(1): 86-90.
- Zhang, Y. B., Tan, Y. W., Stormer, H. L. and Kim, P., 2005. "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene." *Nature* 438(7065): 201-204.
- Zhong, L. J., Gan, S. Y., Fu, X. G., Li, F. H., Han, D. X., Guo, L. P. and Niu, L., 2013. "Electrochemically controlled growth of silver nanocrystals on graphene thin film and applications for efficient nonenzymatic H₂O₂ biosensor." *Electrochimica Acta* 89: 222-228.
- Zhong, X., Yuan, R. and Chai, Y. Q., 2012. "Synthesis of chitosan-Prussian blue-graphene composite nanosheets for electrochemical detection of glucose based on pseudobienzyme channeling." *Sensors and Actuators B-Chemical* 162(1): 334-340.
- Zhu, N., Han, S., Gan, S., Ulstrup, J. and Chi, Q., 2013. "Graphene Paper Doped with Chemically Compatible Prussian Blue Nanoparticles as Nanohybrid Electrocatalyst." *Advanced Functional Materials* 23(42): 5297-5306.
- Zu, L., Cui, X. G., Jiang, Y. H., Hu, Z. K., Lian, H. Q., Liu, Y., Jin, Y. S., Li, Y. and Wang, X. D., 2015. "Preparation and Electrochemical Characterization of Mesoporous Polyaniline-Silica Nanocomposites as an Electrode Material for Pseudocapacitors." *Materials* 8(4): 1369-1383.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum’da doğdu. İlköğrenimini Çanakkale’de ve orta öğrenimini Bursa’da tamamladı. 1996 yılında girdiği Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’nden 2000 yılında mezun oldu. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya bilim dalında başladığı yüksek lisans eğitimini 2011 yılında tamamladı. 2012 yılında aynı bölümde doktora eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmalarına devam etmektedir.

Yayın Listesi:

1. Topcu, E. and Alanyalioglu, M., 2014. Electrochemical formation of poly(thionine) thin films: The effect of amine group on the polymeric film formation of phenothiazine dyes. Journal of Applied Polymer Science, 131, 39686.
2. Ercarikci, E., Dagci, K., Topcu, E. and Alanyalioglu, M., 2014. Electrochemical preparation of poly(methylene blue)/graphene nanocomposite thin films, Materials Research Bulletin, 55, 95.
3. Topcu, E., Dagci, K. and Alanyalioglu, M., 2016. Free-standing Graphene/Poly(methylene blue)/AgNPs Composite Paper for Electrochemical Biosensing of NADH. Electroanalysis, 28, 1-13.
4. Kiransan, D. K., Topcu, E. and Alanyalioglu, M., 2017. Surface-confined electropolymerization of pyronin Y in the graphene composite paper structure for the amperometric determination of dopamine. Journal of Applied Polymer Science, 45139.