



**BİTKİ EKSTRAKT TEMELLİ GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL
KATKILI İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KOMPOZİT
SENTEZİ VE HİDROJEN PEROKSİTİN
ELEKTROKİMYASAL TAYİNİNDE KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AHMET SONER ÜLGER

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA

ANABİLİM DALI

**MERSİN
AĞUSTOS-2023**

**BİTKİ EKSTRAKT TEMELLİ GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL
KATKILI İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KOMPOZİT
SENTEZİ VE HİDROJEN PEROKSİTİN
ELEKTROKİMYASAL TAYİNİNDE KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AHMET SONER ÜLGER
ORCID ID: 0000-0002-5867-9015

MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. ERSAN TURUNÇ
ORCID ID: 0000-0001-6412-9020

MERSİN
AĞUSTOS-2023

ÖZET

BİTKİ EKSTRAKT TEMELLİ GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL KATKILI İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KOMPOZİT SENTEZİ VE HİDROJEN PEROKSİTİN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİNDE KULLANILMASI

Bu tez çalışmasında *Onosma bracteosa* Hausskn. & Bornm bitkisi kullanılarak gümüş katkılı indirgenmiş grafen oksit gümüş (iGO-Ag) nanokompozit sentezlenmiştir. Sentezlenen yapının karakterizasyonu UV-Vis spektroskopisi, X-ışınları Kırınım Difraktometrisi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Dinamik Işık Saçılması (DLS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV-Vis spektroskopisi sonuçları grafen oksit (GO) ve gümüş iyonlarının eş zamanlı olarak indirgenmesi sonucu iGO-Ag nanokompozit yapısının elde edildiğini göstermektedir. SEM ve TEM analizlerinde gümüş nanopartiküllerinin indirgenmiş grafen oksit (iGO) yüzeyinde homojen olarak dağıldığı görülmüştür. DLS çalışmaları sonucunda iGO-Ag nanokompozit yapısının ortalama partikül boyutu ve zeta potansiyeli sırasıyla 74.48 nm ve zeta potansiyeli -21.4 mV olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen iGO-Ag nanokompozit, hidrojen peroksitin (H_2O_2) elektrokimyasal tayininde bir sensör hazırlamak üzere kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, camı karbon elektrot (GCE) iGO-Ag nanokompozit yapısı ile modifiye edilmiş (iGO-Ag@GCE) ve modifiye edilmiş elektrot H_2O_2 'nin elektrokimyasal tayininde kullanılmıştır. Hazırlanan elektrosensör 25 μM ile 800 μM derişim aralığında doğrusal bir eğilim göstermiştir. Kaydedilen voltamogram verilerinden yararlanılarak sensörün algılama sınırı (LOD) 0.11 μM olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen sensörün seçiciliği ve hassasiyeti glikoz, askorbik asit, dopamin ve üre gibi girişim yapabilecek türlere karşı test edilmiştir. Amperometrik ölçümler, hazırlanan sensörün girişim yapan türlere karşı kayda değer bir cevabının olmadığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, Nanokompozit, Hidrojen peroksit, Elektrokimyasal sensör, Yeşil sentez

Danışman: Doç. Dr. Ersan TURUNÇ, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

PLANT BASED SYNTHESIS OF SILVER DOPED REDUCED GRAPHENE OXIDE AND UTILIZATION FOR THE ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF HYDROGEN PEROXIDE

In this thesis, silver doped reduced graphene oxide silver (iGO-Ag) nanocomposite was synthesized via plant extract of *Onosma bracteosa* Hausskn & Bornm. The characterization of the nanocomposite was performed by UV-Vis spectroscopy, X-ray Diffraction Diffractometry (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Transmissive Electron Microscopy (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Dynamic Light Scattering (DLS). UV-Vis spectroscopy results showed that the iGO-Ag nanocomposite was obtained by simultaneous reduction of graphene oxide (GO) and silver ions. In SEM and TEM analyzes, it was observed that silver nanoparticles were homogeneously dispersed on the reduced graphene oxide (iGO) surface. As a result of DLS studies, the average particle size and zeta potential of the iGO-Ag nanocomposite structure were determined as 74.48 nm and -21.4 mV, respectively.

The synthesized iGO@Ag nanocomposite was used to prepare a sensor for the electrochemical determination of hydrogen peroxide (H_2O_2). The synthesized iGO@Ag nanocomposite was evaluated a platform to improve a sensor for the electrochemical determination of hydrogen peroxide (H_2O_2). For this end, glassy carbon electrode (GCE) was modified with iGO@Ag nanocomposite structure (iGO-Ag@GCE) and modified electrode was used for the electrochemical determination of H_2O_2 . The proposed electrosensor showed a linear trend in the concentration range of 25 μM to 800 μM . From the linear equation, the detection limit (LOD) was calculated to be 0.11 μM . The selectivity and sensitivity of the developed sensor were tested against interference species such as glucose, ascorbic acid, dopamine and uric acid. Amperometric measurements showed that the prepared sensor did not have a significant response to the interference species.

Keywords: Graphene oxide, Nanocomposite, Hydrogen peroxide, Electrochemical sensor, Green synthesis

Advisor: Doç. Dr. Ersan TURUNÇ, Mersin University, Institute of Science and Technology, Department of Chemistry, Mersin

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında her türlü yardımını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Ersan TURUNÇ'a, destekleri için Prof. Dr. Rıza BİNZET'e, tez çalışması boyunca birlikte çalıştığım Oskay KAHRAMAN'a, yetişmemde katkıları olan aileme, her an yanımda olan ve bana güç veren sevgili eşim Püren ÜLGER'e, bu süreçte sabırlı ve anlayışlı olan canım kızım Pelin ÜLGER'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışmada analizler süresince yardımlarını esirgemeyen MEİTAM (Mersin Üniversitesi, İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi) birimine ve ayrıca Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince 2021-2-TP2-4451 Proje Numarası ile desteklenmiş olmasından dolayı şükranlarımı sunarım.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLOLAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	6
2.1. Elektrosensör Kullanılarak Hidrojen Peroksit Tayini İçin Yapılmış Çalışmalar	6
2.2. <i>Onosma bracteosa</i> Hausskn. & Bornm türünün genel özellikleri	9
3. MATERYAL ve YÖNTEM	10
3.1. <i>Onosma bracteosa</i> Hausskn. & Bornm Bitkisinin Toplanması	10
3.2. <i>Onosma bracteosa</i> özütünün hazırlanması	10
3.3. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	10
3.4. Grafen Oksit Sentezi	11
3.5. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi	11
3.6. İndirgenmiş Grafen Oksit Gümüş Nanokompozit Sentezi	12
3.7. Modifiye Camı Karbon Elektrotların Hazırlanması	12
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	13
4.1. UV-Vis Spektroskopisi Sonuçları	13
4.2. XRD Sonuçları	13
4.3. SEM ve EDS Sonuçları	15
4.4. TEM Sonuçları	17
4.5. XPS Sonuçları	17
4.9. DLS Sonuçları	19
4.7. Elektrokimyasal Çalışmalar	21
4.7.1. Yüzey Karakterizasyonu	21
4.7.2. Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışı	23
4.7.3. Tarama Hızının Etkisi	24
4.7.4. Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Tayini	26
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	30
KAYNAKLAR	32
ÖZGEÇMİŞ	42

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1. iGO-Ag@GCE'nin daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırılması	28



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Karbonun allotropları	1
Şekil 1.2. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit kimyasal yapısı	2
Şekil 2.1. <i>O. bracteosa</i> türünün genel görünümü (a) ve çiçek yapısı (b)	9
Şekil 4.1. GO, iGO ve iGO-Ag nanokompozitin UV-Vis spektrumları	13
Şekil 4.2. GO, iGO ve iGO-Ag nanokompozit yapıların XRD diyagramları	14
Şekil 4.3. GO (a,b), iGO (c,d) ve iGO-Ag (e,f) nanokompozitine ait SEM ve EDS sonuçları	16
Şekil 4.4. GO (a), iGO (b) ve iGO-Ag (c,d) nanokompozit yapısının TEM görüntüleri	17
Şekil 4.5. GO (a), GO'nun C 1s (b) iGO-Ag kompozit yapısının geniş taramalı (c), iGO-Ag'nin C 1s (d) ve Ag 3d (e) XPS spektrumları	19
Şekil 4.6. iGO-Ag kompozit yapısının ortalama partikül boyutu (a), iGO (b) ve iGO-Ag kompozit yapısının zeta potansiyeli (c).	20
Şekil 4.7. 5.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0.1 M KCl elektrolit ortamında GCE ve modifiye edilmiş GCE'nin elektrokimyasal davranışı, tarama hızı 50 mV.s ⁻¹ .	21
Şekil 4.8. 5.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0.1 M KCl elektrolit ortamında GCE (a), iGO@GCE (b), iGO-Ag@GCE (c) üzerinde 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar	22
Şekil 4.9. Anodik akımın tarama hızının karekökü ile değişim grafiği	23
Şekil 4.10. 2.0 mM H ₂ O ₂ + 0.1 M PBS (pH = 7.0) elektrolit ortamında GCE, iGO@GCE, Ag@GCE ve iGO-Ag@GCE yüzeylerinde 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.	24
Şekil 4.11. 2.0 mM H ₂ O ₂ + 0.1 M PBS (pH = 7.0) elektrolit ortamında iGO-Ag@GCE yüzeyinde farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar	25
Şekil 4.12. İndirgenme pik akımlarının tarama hızının kareköküne karşı grafiği (a), logaritmik akım değerlerinin logaritmik tarama hız değerleriyle değişimi (b) ve indirgenme pik potansiyel değerlerinin tarama hızının logaritmik değerlerine karşı grafiği (c)	26
Şekil 4.13. Farklı derişimlerde H ₂ O ₂ içeren 0.1 M PBS (pH = 7.0) elektrolit ortamında iGO-Ag@GCE yüzeyinde kaydedilen diferansiyel puls voltamogramları	27
Şekil 4.14. H ₂ O ₂ derişimine karşı elde edilen akım cevabı grafiği	28
Şekil 4.15. iGO-Ag@GCE'nin H ₂ O ₂ ve girişim yapan türlere karşı amperometrik yanıtı, uygulama potansiyeli -0.4 V	29
Şekil 4.16. 2.0 mM H ₂ O ₂ içeren 0.1 M PBS (pH = 7.0) elektrolit ortamında aynı şartlarda hazırlanan beş farklı iGO-Ag@GCE üzerinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı 50 mV.s ⁻¹ .	29

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simge	Tanım
nm	Nanometre
CVD	Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi
GO	Grafen Oksit
iGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
ppm	Milyonda bir birim
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Kırınım Difraktometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılımlı X-sışınları
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi
GCE	Camsı Karbon Elektrot
μM	Mikromolar
mM	Milimolar
nM	Nanomolar
LOD	Algılama sınırı
μA	Mikroamper
mL	Mililitre
°C	Derece Celsiüs
rpm	Dakika Devir Sayısı
PBS	Fosfat Tampon Çözeltisi
RSD	Bağıl Standart Sapma
CV	Dönüşümlü Voltametri
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
PDA	Polidopamin
ITO	İndiyum Kalay Oksit
Pth	Poli(tiyofen)
PPy	Poli(piröl)

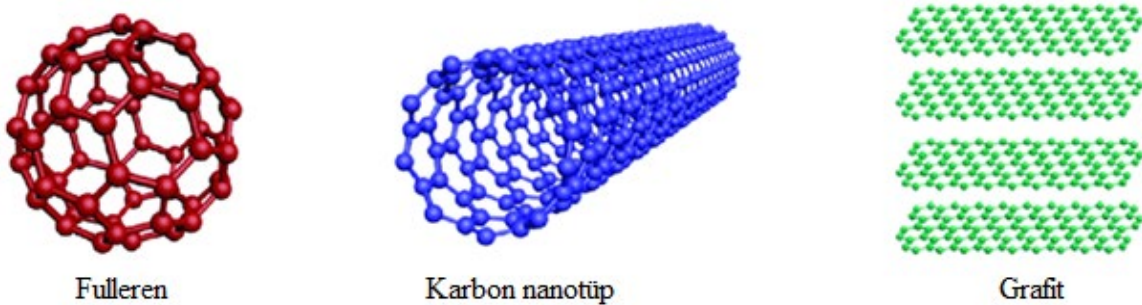
1. GİRİŞ

Boyutları 1 - 100 nm aralığında olan nanopartiküller dökme malzemeler ile atomik veya moleküler yapılar arasında bir köprü görevi görür (Khan vd., 2019). Küçük boyutları, serbest geniş yüzey alanları ve yüksek reaktiviteleri sayesinde dikkat çekici ve ilginç özelliklere sahiptirler (Zhao vd., 2014; Rao vd., 2017). Nanopartiküller sahip oldukları özellikleri nedeniyle yığın (bulk) materyallerden farklı kimyasal, fiziksel ve mekaniksel özellikler göstermesinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır (Salata vd., 2004).

Nanopartiküllerin sentezi birçok yöntem kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerden fiziksel ve kimyasal yöntemler uzun süreç gerektiren ve pahalı ekipmanların kullanıldığı işlemleri kapsamaktadır. Kimyasal yöntemlerde kullanılan sodyum borhidrür, hidrazin, amonyak gibi toksik kimyasalların insan sağlığı ve ekosistem üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır (De Silva vd., 2017).

Günümüzde ise daha ucuz, çevre dostu "yeşil nanoteknoloji" ön plana çıkmaktadır. Doğal ürünlerden olan bitki özütleri uygun maliyetli olmaları, bol miktarda bulunmaları ve içeriğindeki indirgeyici ajanlar nedeniyle nanopartikül sentezi için caziptir. Nanopartikül sentezinde bitki ekstraktlarının indirgeyici ajan olarak kullanılması oluşacak olan çevresel kirliliği ve üretim maliyetini büyük oranda düşürmektedir. Bitkiler içeriklerinde bulundurdıkları taninler, alkaloidler, proteinler gibi fitokimyasallar aracılığıyla metal iyonlarının indirgenmesinde görev alırlar. Ayrıca bitki içeriklerinde yer alan fitokimyasallar nanopartiküllerin kümeleşmesini engelleyen doğal stabilizör görevi görürler.

Karbon elmas, grafit, fullerene ve karbon nanotüp formlarında olmak üzere farklı allotroplara sahiptir ve son yıllarda araştırmalar allotroplar üzerine yoğunlaşmıştır (Falcao vd., 2007).



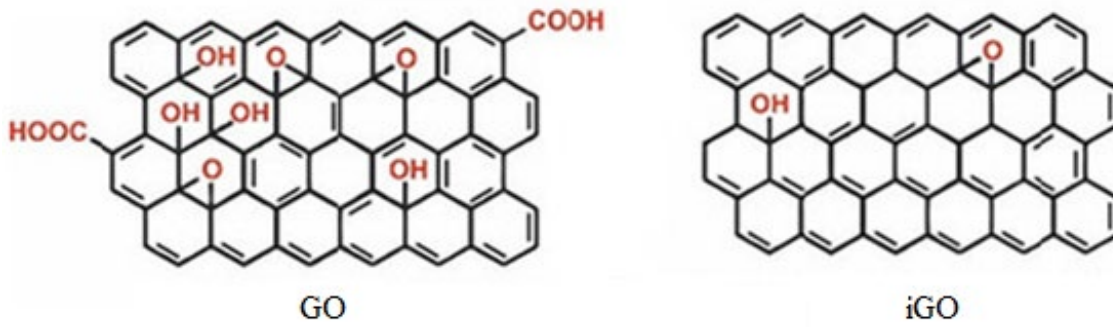
Şekil 1.1. Karbonun allotropları (https://www.researchgate.net/figure/From-2D-graphene-to-0D-fullerene-1D-carbon-nanotube-and-3D-graphite_fig1_339527326.13.06.2023)

Karbon allotropları içerisinde yer alan grafen birbirlerine sp^2 bağları ile bağlı karbon atomlarının bal peteği şeklinde kafes yapısına sahip şekilde bir arada bulunduğu halidir. İlk olarak 2004 yılında Novoselov ve Geim grafitin mekanik ayrıştırılması yoluyla grafen yapısını elde etmişler ve bu çalışmaları sonucunda 2010 Nobel Fizik Ödülünü almaya hak kazanmışlardır (Novoselov vd., 2004).

Kimyasal veya fiziksel ayrıştırma, kimyasal buharlaştırma yöntemi (CVD), epitaksiyel büyüme gibi çeşitli yöntemlerle grafen yapısı elde edilmektedir. Grafen, sahip olduğu kimyasal yapısından

dolayı geniş yüzey alanı ($2.630 \text{ m}^2/\text{g}$), mükemmel termal iletkenlik, optik geçirgenlik (% 97.7) ve mekaniksel dayanıklılık (130 GPa) gibi eşsiz özellikler içermektedir (Papageorgiou vd., 2017).

Ancak grafen tabakalarının zayıf dağılımı, kümeleşmesi, büyük boyutu gibi sebepler kullanım potansiyelini sınırlandırmaktadır. Dolayısıyla bu sınırlanmanın üstesinden gelebilmek için güçlü oksidantlar kullanılarak grafenin oksidasyonu sağlanarak grafen oksit (GO) yapısı elde edilmektedir. Ancak grafenin GO'ya dönüşümü sonrasında, grafenin sahip olduğu özelliklerinde azalmalar meydana gelmekte ve kullanım potansiyeli sınırlanmaktadır. Bundan dolayı çeşitli yöntemler kullanılarak GO'nun içeriğinde yer alan fonksiyonel gruplar uzaklaştırılarak indirgenmiş grafen oksit yapısı (iGO) elde edilir (Singh vd., 2022). Grafen oksit, grafitin güçlü yükseltgeyiciler aracılığıyla yükseltgenmesi sonucu oluşmaktadır. Grafen oksitin kenar ve taban düzleminde hidroksil, karbonil, karboksil ve epoksi grupları gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar bulunmaktadır (Tsugawa vd., 2021). Bu hidrofilik fonksiyonel gruplar GO'nun suyun da dahil olduğu polar çözücülerde iyi şekilde çözünmesini ve ayrıca nanopartiküllerin ve metal iyonlarının GO yüzeyine bağlanmasını sağlar.



Şekil 1.2. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit kimyasal yapısı

(<https://nanografi.com/blog/what-is-the-difference-between-graphene-oxide-and-reduced-graphene-oxide>.13.06.2023)

Grafen oksitin en çekici özelliklerinden birisi, konjüge edilmiş bir yapının geri kazanımı ile oksijen içeren grupları çıkararak grafen benzeri tabakalara indirgenebilmesidir. Hidrofobik özellikteki iGO tabakaları genellikle kimyasal türevli grafen olarak kabul edilir ve iGO grafen elde etmenin en etkili yollarından biridir.

Grafen/nanopartikül temelli nanokompozitler yeni sınıf hibrid malzemelerden birisidir (Khan vd., 2020). İki veya daha fazla maddenin arzu edilen özelliklerinin birleştirilebilmesi nedeniyle bu malzemelere bilim dünyası büyük ilgi göstermektedir. Bu özelliklerinden dolayı nanokompozit malzemeler, günümüzün teknolojik ihtiyacını karşılayacak en iyi malzemeler arasında yer almıştır. Özellikle, grafen/metal nanokompozitler sahip oldukları özelliklerden dolayı elektronik (Su vd., 2020), sensör uygulamalarında (Turunc, 2021), ilaç dirençli kanser tedavisi (Song vd., 2015), hastalıkların tanısı (Sondi vd., 2004), hedef ilaç, gen tedavisi ve daha birçok alanda potansiyel kullanım olanağı sunmaktadır.

Grafen/nanopartikül temelli nanokompozit hazırlanmasında, grafen üzerine metal nanopartiküllerin bağlanması farklı yollar ile kategorize edilir. Bu yöntemler post immobilizasyon (ex-situ hibridizasyon) ve in situ bağlanma (in situ kristalleştirme) olarak sınıflandırılır. Post immobilizasyon yöntemi önceden hazırlanmış veya hazır olarak temin edilmiş nanopartiküllerle grafen nanotabakaların ayrı solüsyonlarının karıştırılması esasına dayanır (Bhirud vd., 2015). In-situ bağlanma yönteminde ise grafen oksit ve metal tuzlarının çeşitli indirgeyiciler ile indirgenmesi esasına dayanır. Değişik sürfaktan ve polimerler grafen/metal nanokompozitlerinin dağılımını iyileştirmekte kullanılır. Bu yöntemlerden in situ bağlanma yöntemi ucuz olması ve sentez basamaklarının azaltılmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafen tabanlı nanokompozitler değişik yöntemlerle örneğin hidrotermal, kimyasal indirgeme ve yeşil sentez ile sentezlenmektedir (Sarkar vd., 2015; Al-Marri vd., 2015). Grafen tabanlı nanokompozitlerinin sentezlenmesi sırasında indirgeyici olarak pahalı ve toksik kimyasallar kullanılmaktadır. Kullanılan bu toksik kimyasalların insan sağlığı ve ekosistem üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Grafen/metal nanokompozitlerinin sentezlenmesi sırasında GO ve metal iyonlarının indirgenmesinde indirgeyici olarak sodyum borhidrür (Panwar vd., 2015), hidrazin (Ding vd., 2015), askorbik asit (Mojtahedi vd., 2020), etilen glikol (Rajeswari vd., 2023), amonyak (Kundu vd., 2023), gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Dolayısıyla pahalı ve toksik olan bu kimyasalların kullanıldığı sentez yöntemleri yerine güvenli, ucuz maliyetli ve toksik kimyasalların kullanılmadığı yöntemlerin geliştirilmesi oldukça önem taşımaktadır. Canlı organizmalar içerisinde bulunan bazı kimyasallar indirgeyici olarak görev almaktadır. Canlı organizmaların içerisinde yer alan kimyasalların kullanıldığı yeşil sentez olarak tanımlanan yöntem toksik kimyasalların ve pahalı materyallerin kullanılmaması gibi avantajlar içermesinden dolayı fiziksel ve kimyasal yöntemlere alternatif oluşturmaktadır.

Teknolojinin gelişmesine paralel olarak, analiz yöntemleri de gelişme göstermektedir. Eski dönemlerde teorik olarak varlığı bilinen çok sayıda iyon ve molekül günümüzde kromatografik tekniklerin gelişmesiyle birlikte kolaylıkla tayin edilebilmektedir. Ancak kromatografik teknikler pahalı, fazla miktarda kimyasal kullanımı gerektiren, uzun analiz şartlarına sahiptir (Marco vd., 2022).

Kromatografik yöntemlere alternatif olarak ucuz ve pratik olan elektrokimyasal yöntemler ile elektrokimyasal aktivitesi olan türler tayin edilebilmektedir. Analitlerin tayini için klasik metal elektrotlar kullanılmaktadır. Metal elektrot olarak titanyum bakır, demir metalleri kullanılmaktadır. Ancak metal elektrotların kullanımı bazı dezavantajlar içermektedir. Bu dezavantajlar ortaya çıkan elektrot yüzeyinin karakterizasyonu, hedef analitlerin varlığında oksit tabakasının elektrokimyasal davranışının aydınlatılmasının zorluğu, düşük hassasiyet ve çabuk oksitlenme şeklinde sıralanabilir (Marta, 2020). Dolayısıyla kimyasal ya da elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar büyük önem taşımaktadır. Elektrokimyasal sensörler, düşük maliyetleri, kullanım kolaylığı, hızlı tepki ve iyi hassasiyetleri nedeniyle son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmiş ve oldukça popülerlik kazanmıştır (Turunc vd., 2017). Düşük maliyetli olmaları, mekanik dayanıklılıkları, yüksek iletkenliğe ve geniş yüzey alanına sahip olmaları ve de kolayca modifiye edilebilmelerinden dolayı grafen temelli

elektrotların son yıllarda elektrokimyasal analizlerde yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Metal nanopartiküllerin, yüksek yüzey/hacim oranlarından dolayı katalitik ve elektrokatalitik aktivitelerinin oldukça yüksek oldukları bilinmektedir (Liveri, 2006).

Hidrojen peroksit (H_2O_2) günlük yaşamda endüstriyel üretimde, biyoproseste, yeşil enerji kimyasında yaygın olarak kullanılan kimyasallardan biridir. Yıllık 4×10^6 tona yaklaşan büyük bir üretimle, kimyasal sentez, endüstriyel ağartma, gıda işleme, klinik dezenfeksiyon, tıbbi bakım, çevresel kontrol işlemlerinde kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit geleneksel yakıt hücrelerinin ve metal-hava pillerinin katodik kinetiği için çok önemli olan oksijen indirgeme/çıkış reaksiyonlarının (ORR/OER) bir ara maddesidir. Hidrojen peroksit verimli bir sıvı oksitleyici olarak, su altı ortamı gibi havanın bulunmadığı özel durumlarda yakıt hücreleri için alternatif bir oksidant olarak kullanılmaktadır (Lambeth, 2004; Peng vd., 2019). Ayrıca H_2O_2 , biyolojik süreçlerde hücreler arası haberleşme görevi gören ve bağışıklık sisteminde rol oynayan önemli bir ara biyolojik maddedir (Veal vd., 2007). Hücrelerde düşük derişimlerde çok sayıda reaksiyona katılan H_2O_2 yüksek derişimlerde Fenton reaksiyonu veya Haber-Weiss reaksiyonları ile daha reaktif türler olan süperoksit ve hidroksil radikaline dönüşerek hücreler arası haberleşme vermektedir. Oluşan bu reaktif oksijen türleri diyabet, yaşlanma, sinir hücresi kaybı, kalp ve damar hastalıklarına sebebiyet vermektedir (Phaniendra vd., 2015). Bu nedenle, H_2O_2 'nin kalitatif ve kantitatif analizi hem önemli bir pratik teknoloji hem de çeşitli alanlar için sıcak bir araştırma konusu oluşturmaktadır. Özellikle biyolojik sistemlerde, H_2O_2 'yi yerinde veya tek bir canlı hücre düzeyinde tespit etmek hücreler arası fizyolojik süreçlerin gerçek zamanlı gözlemi için oldukça büyük bir önem taşımaktadır. ABD Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsüne (NIOSH) göre, izin verilen H_2O_2 maruz kalma sınırı 1 ppm'dir ve bu durum uzun sürede insan sağlığı ve çevre için oldukça önemli bir tehdit oluşturmaktadır (Peng vd., 2019). Tüm bunların neticesinde H_2O_2 'nin hızlı, kesin tespiti ve tayini büyük bir önem taşımaktadır. Çeşitli yöntemler ile H_2O_2 'nin tayini gerçekleştirilmektedir. Geleneksel tayin yöntemleri arasında kromatografik teknikler, kemilüminesans, enzimatik yöntemler kullanılmaktadır (Ahmad vd., 2022). Bahsedilen bu yöntemlerin uzun süreli aşamalardan oluşması, hassas duyarlılığa sahip olmaması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Dolayısıyla alternatif, hızlı ve kesin sonuçlar içeren yöntemlerin geliştirilmesi ve kullanılması büyük önem taşır. Modifiye camı karbon elektrotlar, kolay hazırlanabilme, hızlı cevap verme, analitin kısa zamanda tespitine imkân sağlama ve yüksek doğruluk gibi avantajlar içermektedir.

Dünya genelinde 230'dan fazla türü içerisinde barındıran Boraginaceae familyasına ait *Onosma* cinsi ülkemizde yaygın yayılış alanına sahiptir. Boraginaceae familyası içermiş olduğu sekonder metabolitlerden dolayı etnobotanik olarak önemli bir yer içermektedir. Kimyasal içeriklerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda familyanın *Onosma* cinslerinin köklerinin alkanin ve şikonin türevleri bakımından zengin olduğu tespit edilmiştir. Alkanin ve şikonin türevleri antikanser, anti-mikrobiyal, anti-oksidan, anti-trombotik ve yara iyileştirme gibi biyolojik etkilere sahip olduğu bilinmektedir (Hasenoechl vd., 2017; Vukic vd., 2017; Hemmati vd., 2017). Şikonin maddesi hemoroid hastalığının tedavisinde ve kozmetik alanında kullanıldığı bilinmektedir (Yücel vd., 2022).

Tez çalışmamızda modifiye Hummer metodu ile GO yapısı sentezlenmiştir. İndirgenmiş grafen oksit ve gümüş nanopartikül katkılı indirgenmiş grafen oksit (iGO-Ag) nanokompozit yapısı ülkemizde yayılış gösteren *Onosma bracteosa* Hausskn. & Bornm. bitkisinin toprak üstü kısımları kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen iGO-Ag nanokompozitin yapısı UV-Vis spektroskopisi, X-ışınları Kırınım Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışınları (EDX), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılarak tespit edilmiştir. Sentezlenen iGO-Ag nanokompozit yapısı kullanılarak camı karbon elektrotun (GCE) yüzeyi modifiye edilmiştir. Daha sonra hazırlanan elektrosensörün H₂O₂'nin elektrokimyasal tayininde kullanılabilirliği incelenmiştir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Elektrosensör Kullanılarak Hidrojen Peroksit Tayini İçin Yapılmış Çalışmalar

Bian ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada karbon nano tüp paladyum nano kompoziti ile sensör hazırlanmış ve H_2O_2 'nin elektrokimyasal tayininde kullanılmıştır. Sensörün H_2O_2 'ye karşı aktivite sergilediği ve sensörün yüksek hassasiyete ($307.5 \mu A.mM^{-1}.cm^{-2}$), $7.5 \mu M$ ile $10 mM$ arasında geniş doğrusal yanıt aralığında ve $1.0 \mu M$ 'lık düşük algılama limitine (LOD) sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca sensörün, H_2O_2 tespiti için mükemmel kararlılık ve girişim önleme özelliği gösterdiği rapor edilmiştir (Bian vd., 2012).

Kogularasu ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada hidrotermal sentez yoluyla kobalt oksit ve 3D grafen oksit-kobalt oksit poli hedronları elde etmişler ve H_2O_2 'nin tayininde sensör olarak kullanmışlardır. Elde edilen sensörün H_2O_2 'in tayininde $15 nM$ 'lık algılama limiti ile mükemmel hassasiyet gösterdiği rapor edilmiştir (Kogularasu vd., 2017).

Mani ve arkadaşları $MoS_2/GR-MWCNT$ hibrit kompozit ile modifiye elektrosensör hazırlamışlar ve hazırlanan sensörün H_2O_2 'yi indirgenmesinde mükemmel elektrokatalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Hibrit kompozit ile modifiye edilmiş elektrotun modifiye edilmemiş elektrotlara kıyasla H_2O_2 'ye karşı önemli ölçüde yüksek elektrokatalitik aktivite, düşük aşırı potansiyel, yüksek faradaik akım ve hızlı tepki süresi sergilediği bildirilmiştir. $MoS_2/GR-MWCNT$ kompozit film ile modifiye edilmiş elektrot, $5 \mu M - 145 \mu M$ derişim aralığında, $5.184 \mu A.\mu M.cm^{-2}$ hassasiyette ve $0.83 \mu M$ 'lık algılama limitinde H_2O_2 'ye hızlı yanıt verdiği rapor edilmiştir, Elde edilen sensör kayda değer bir kararlılık, tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik sergilemiştir (Mani vd., 2016).

Liu ve arkadaşları bakır oksit/polianilin/indirgenmiş grafen oksit ($Cu_2O/PANI/iGO$) nanokompoziti sentezlemişlerdir. Elde edilen nanokompozit malzeme ile modifiye elektrot hazırlanmış ve hazırlanan sensörle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda H_2O_2 'nin verimli bir şekilde elektro indirgenmesinin gerçekleştiği vurgulanmıştır. Elde edilen sensörün H_2O_2 'nin elektrokimyasal tayininde geniş bir doğrusal yanıt aralığına ($0.8 \mu M$ ile $12.78 mM$) ve düşük algılama limitine ($0.5 \mu M$) sahip olduğu görülmüştür (Liu vd., 2018).

Xu ve arkadaşları bakır oksit indirgenmiş grafen oksit nanokompoziti sentezlemişler ve sentezlenen nanokompozitin H_2O_2 'nin katalitik indirgenmesi için tek bileşenli Cu_2O 'dan çok daha gelişmiş performans sergilediği görülmüştür. Hidrojen peroksitin doğru tespiti için $Cu_2O -iGO$ tabanlı sensörün Cu_2O tabanlı sensöre göre daha geniş bir doğrusal aralık ($0.03 - 12.8 mM$), daha yüksek hassasiyet ($19.5 \mu A.mM^{-1}$) ve daha iyi kararlılık gösterdiği görülmüştür (Xu vd., 2013).

Mahmoduian ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada sentezledikleri mangan dioksit indirgenmiş grafen oksit nanokompozitini kullanarak sensör hazırlamışlardır. Sensörün $0.1 - 30 mM$ ve $40 - 80 mM$ derişim aralığında $1.29 \mu M$ ve $0.82 \mu M$ algılama limitine sahip olduğu ve H_2O_2 tayininde yüksek duyarlılık ve tekrarlanabilirlik gösterdiği rapor edilmiştir (Mahmoudian vd., 2014).

Radhakrishnan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada HRP/CeO₂-iGO film ile modifiye elektrot hazırlanmış ve hidrojen peroksitin hassas tespiti gerçekleştirilmiştir. Hazırladıkları sensörün H₂O₂ tayininde 0.1 µM ile 500 µM derişim aralığında 0.021 µM algılama limitine sahip olduğu görülmüştür (Radhakrishnan vd., 2015).

Zheng ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kobalt-tetrafenil porfirin indirgenmiş grafen oksit nanokompoziti kullanarak sensör hazırlanmış ve H₂O₂'nin elektrokimyasal tayini için kullanılmıştır. Hazırlanan sensörün H₂O₂'nin elektrokimyasal tayininde yüksek duyarlılık ve aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. LOD değeri 0.02 µM olarak belirlenmiştir (Zheng vd., 2013).

Zhao ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit gümüş nanokompozit filmi sentezlemişler ve H₂O₂'nin elektrokimyasal tayininde sensör olarak kullanmışlardır. Elde edilen sensör H₂O₂'nin tayininde yüksek duyarlılık hızlı ve güvenli sonuçlar göstermiştir. Ayrıca sensörün 1.6 µM ile 9 mM H₂O₂ derişim aralığında 1.6 µM algılama limitine sahip olduğu raporlanmıştır (Zhao vd., 2013).

Manavalan ve arkadaşları mikrodalga yöntemi ile gadolinyum oksit indirgenmiş GO nanokompozitini elde etmişlerdir. Sentezlenen gadolinyum oksit indirgenmiş grafen oksit nanokompoziti ile hazırlanan sensörün 1.57 nM'ye kadar düşük derişimleri tespit edebilen hassas özellik gösterdiği rapor edilmiştir (Manavalan vd., 2019).

Lorestani ve arkadaşları yeşil yöntemle gümüş nanopartikül karbon nanotüp indirgenmiş grafen oksit nanokompoziti sentezlemişler ve sentezlenen nanokompozit ile hazırlanan sensörün H₂O₂'nin indirgenmesinde mükemmel elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca hazırlanan sensörün algılama limitinin 0.9 µM olduğu belirtilmiştir (Lorestani vd., 2015).

Dhara ve arkadaşları indirgenmiş grafen oksit altın nanokompoziti ile modifiye edilmiş sensör hazırlamışlar ve hazırlanan sensörün H₂O₂'nin tayininde çok yüksek hassasiyet (1238 µA.mM⁻¹.cm⁻²) gösterdiği ve iyi seçicilik sergilediği görülmüştür (Dhara vd., 2016).

Ye ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Fe₃O₄, iGO ve bunların nanokompoziti (iGO/Fe₃O₄) ile modifiye sensörler hazırlamışlardır. Sensörün 0.1 mM ile 6 mM derişim aralığında 3.2 µM algılama limitine sahip olduğu gözlenmiştir. H₂O₂'nin indirgemesinde nanokompozit yapısı ile hazırlanan sensörün diğer hazırlanan sensörlere kıyasla yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Ye vd., 2012).

Bir başka çalışmada Manavalan ve arkadaşları mangan yüklü FeNi-S kaplı grafen oksit (Mn@FeNi-S/GO) nanokompoziti sentezlemişlerdir ve bu nanokompozit ile biyosensör hazırlamışlardır. Hazırlanan biyosensörün H₂O₂ için geniş bir algılama aralığı, yüksek hassasiyet, mükemmel seçicilikle birlikte 8.84 nM'lık bir algılama limiti sergilediği görülmüştür (Manavalan vd., 2020).

Devasenathipathy ve arkadaşları bakır nanopartikül ile kaplı indirgenmiş grafen oksit nanokompoziti sentezlemişler. Sentezlenen nanokompozit yapısı ile hazırlanan sensörün H₂O₂'nin elektrokimyasal tayininde yüksek duyarlılık ve seçicilik gösterdiği rapor edilmiştir. Elde edilen sensörün

1 μM ile 5 mM derişim aralığında 75 nM'lık düşük algılama limitine sahip olduğu bildirilmiştir (Devasenathipathy vd., 2016).

Zhang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada platin kaplı ferumoksitol indirgenmiş grafen oksit nanokompoziti sentezlemişler ve daha sonra bu nanokompozit yapısını kullanarak sensör hazırlamışlardır. Hazırlanan sensörün H_2O_2 'nin elektrokimyasal tayininde yüksek duyarlılık, düşük tanımlama limiti (0.38 μM), iyi seçicilik ve uzun süreli kararlılık gösterdiği görülmüştür (Zhang vd., 2019).

Wu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada mangan dioksit grafen oksit nanoşerit yapısı sentezlenmiş ve bu yapı ile sensör hazırlanmıştır. Sensörün 0.25 - 2245 μM derişim aralığında 0.071 μM algılama limiti tespit edilmiştir. Hazırlanan sensörün H_2O_2 'nin elektrokatalitik indirgenmesinde yüksek aktivite gösterdiği, sensörün H_2O_2 'nin elektrokimyasal tayininde iyi seçiciliğe ve yüksek duyarlılığa sahip olduğu görülmüştür (Wu vd., 2017).

Salazar ve arkadaşları yeşil sentez yöntemi ile elde ettikleri gümüş nanopartikül kaplı indirgenmiş grafen oksit nanokompozit yapısını kullanarak sensör hazırlamışlar ve hazırlanan sensör H_2O_2 'nin elektrokimyasal tayininde yüksek duyarlılık, geniş derişim aralığında tanımlama (0.002 - 20 mM) ve düşük algılama limiti (0.73 μM) göstermiştir (Salazar vd., 2019).

Mathivanan ve arkadaşları sentezledikleri polipirol grafenoksit altın nanokompoziti ile sensor hazırlamışlardır. Hazırlanan sensörün H_2O_2 'ye karşı 2.5 mM ile 25 mM tanımlama aralığında 5 μM algılama limitine sahip olduğunu ayrıca sensörün yüksek duyarlılık ve kararlılık gösterdiğini rapor etmişlerdir (Mathivanan vd., 2021).

Zheng ve arkadaşları *Plectranthus amboinicus* yaprak eksraktı kullanarak gümüş kaplı iGO nanokompoziti sentezlemişler ve sentezlenen nanokompozit yapısını kullanarak sensor hazırlamışlardır. Hazırlanan sensörün H_2O_2 'nin elektrokimyasal tayininde 1 - 800 μM derişim aralığında 0.312 μM algılama limitine sahip olduğu bildirilmiştir (Zheng vd., 2016).

Wang ve arkadaşları sentezledikleri NiCo_2S_4 ile fonksiyonlaştırılmış iGO nanokompoziti kullanarak sensor hazırlamışlardır. Hazırlanan sensörün H_2O_2 'nin elektrokimyasal tayininde yüksek hassasiyet ve düşük algılama limiti (0.19 μM) gösterdiği görülmüştür (Wang vd., 2019).

Lv ve arkadaşları elektrokimyasal yolla sentezledikleri indirgenmiş grafen oksit altın nanokompoziti ile sensör hazırlamışlar. Hazırlanan sensörün H_2O_2 'nin elektrokimyasal indirgenmesinde iyi bir elektrokatalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Hazırlanan sensörün geniş derişim aralığında (0.02 - 23 mM), iyi seçicilik ve tekrarlanabilirliğe, uzun süreli kararlılığa sahip olduğu rapor edilmiştir (Lv vd., 2016).

Turunc ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada *Cupressus sempervirens* polen özütü kullanarak gümüş nanopartikülü sentezlemişler ve elde edilen gümüş nanopartikülü ile elektrosensör hazırlamışlardır. Hazırlanan sensörün H_2O_2 'nin elektrokimyasal indirgenmesinde iyi bir elektrokatalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Hazırlanan elektrokimyasal sensörün 5.0 μM - 2.5 mM derişim aralığında 0.23 μM algılama limiti gösterdiği rapor edilmiştir (Turunc vd., 2021).

Bir başka çalışmada indirgenmiş grafen oksit paladyum nanokompoziti kullanılarak hazırlanan elektrosensörün H_2O_2 'nin elektrokimyasal tayininde 10 μM - 1.0 mM derişim aralığında 0.12 μM algılama limitine sahip olduğu rapor edilmiştir (Turunc, 2021).

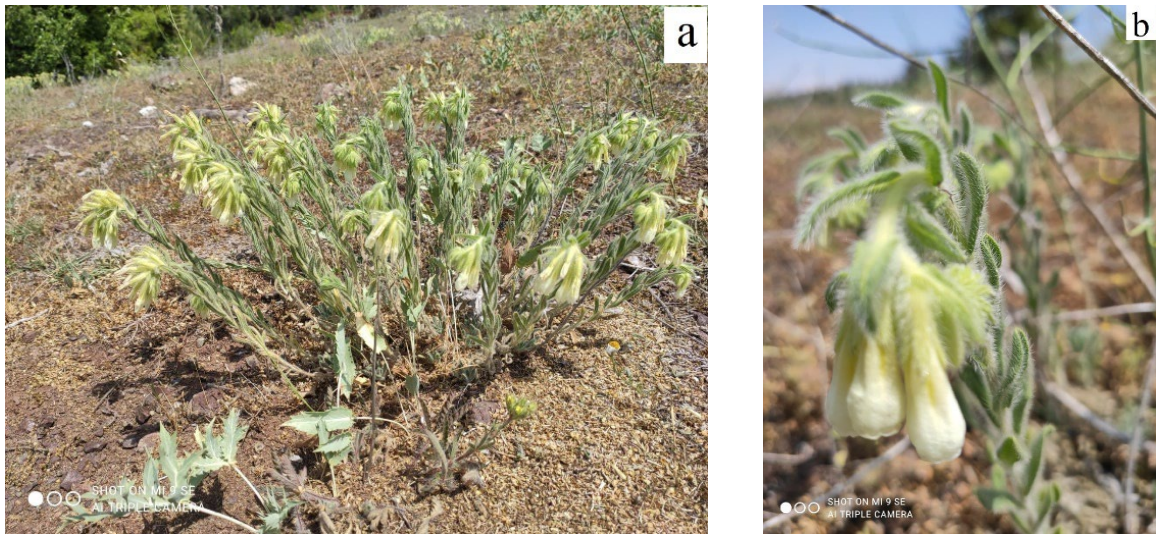
Al Nafiey ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yeşil yöntemle sentezlenen indirgenmiş grafen oksit gümüş nanokompoziti ile hazırlanan elektrokimyasal sensör 0.2 - 2.5 mM derişim aralığında H_2O_2 'ye karşı yüksek duyarlılık gösterdiği ve 50 μM algılama limitine sahip olduğu tespit edilmiştir (Al Nafiey vd., 2016).

Nam ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada grafen oksit gümüş nanokompoziti ile hazırladıkları sensörün H_2O_2 in elektrokimyasal tayininde geniş bir algılama aralığına ve düşük bir algılama limitine (2.65 μL) sahip olduğu rapor edilmiştir (Nam vd., 2023).

2.2. *Onosma Bracteosa* Hausskn. & Bornm Türünün Genel Özellikleri

Onosma bracteosa 15 ile 30 cm uzunluğunda olabilir. Gövde genellikle çok sayıda, basit ya da hafif dallı, yayık kıllı ve kısa yoğun tüylüdür. Taban yaprakları rozet oluşturur ve genellikle çiçeklenme zamanı kurumuş olurlar. Bunlar 20 ile 50 mm uzunluğunda ve 3 ile 10 mm genişliğinde, mızraksı kaşksı, saplı ya da sapsızdır. Gövde yaprakları 15 ile 50 mm uzunluğunda ve 2.5 ile 7 mm genişliğinde, dikdörtgensel ile dikdörtgensel mızraksı, tepede küt ya da sivridir. Çiçek kurulu 1 ile 3 arası terminal salkım halindedir. Bırahte şeritsi ile şeritsi mızraksı ve çanaktan daha uzundur. Çiçek sapı çok kısadır. Çanak çiçek zamanı 10 ile 12 mm, meyve zamanı 23 mm uzunluğundadır ve lobları şeritsi sivridir. Taç krem ile soluk sarı renkli, silindirik çan biçimli ile sopamsı çan biçimlidir (Şekil 2.1)

Türkiye'de yayılış gösteren *O. bracteosa* türü ülkemizde küpeli emcek ismiyle de bilinmektedir.



Şekil 2.1. *O. bracteosa* türünün genel görünümü (a) ve çiçek yapısı (b)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. *Onosma Bracteosa* Hausskn. & Bornm Bitkisinin Toplanması

O. bracteosa örnekleri 31.05.2020 tarihinde Mersin, Mersin-Arslanköy, Kurudere köyü civarı, yamaçlar, yol kenarı, açık alanlar, 37 01 N 34 25 E, 1100 m lokasyonundan toplanmıştır. Toplanan toprak üstü kısımlar gölgelik alanda 1 ay boyunca kurutulmuş ve kurutulmuş olan örnekler öğütücü (Blender 8011ES Model HGB2WTS3 400 W) ile toz haline getirilmiş ve sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere oda koşullarında saklanmıştır.

3.2. *Onosma Bracteosa* Özütünün Hazırlanması

250 mL'lik şişe içerisinde 5 g *O. bracteosa* bitkisi ve 250 mL saf su karışımı geri soğutucu altında 60 - 80 °C aralığında 2 saat boyunca karıştırılmıştır. İki saat sonra oda koşullarına soğumaya bırakılmıştır. Oda koşullarına soğutulmuş olan karışım 6000 rpm'de 15 dk boyunca santrifüj edilmiştir. Sıvı kısım steril şişelere aktarılmış ve sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere +4 °C buzdolabında saklanmıştır.

3.3. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Hidrojen peroksit (H_2O_2): Merck firmasından temin edilmiştir. Elektrokimyasal analizlerde kullanılmıştır.

Gümüş nitrat ($AgNO_3$): Merck firmasından temin edilmiştir. Gümüş nanopartikül sentezinde kullanılmıştır.

Potasyum permanganat ($KMnO_4$): Kimetsan firmasından temin edilmiştir. Grafen oksit sentezinde kullanılmıştır.

Fosforik asit (H_3PO_4): Merck firmasından temin edilmiştir. Grafen oksit sentezinde kullanılmıştır.

Sülfürik asit (H_2SO_4): Merck firmasından temin edilmiştir. Grafen oksit sentezinde kullanılmıştır.

Hidroklorik asit (HCl): Merck firmasından temin edilmiştir. Grafen oksitin yıkanmasında kullanılmıştır.

Askorbik asit: Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda girişim deneylerinde kullanılmıştır.

Dopamin: Across Organics firmasından temin edilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda girişim deneylerinde kullanılmıştır.

Potasyum ferrosiyanoür: Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Elektrokimyasal

çalışmalarda kullanılmıştır.

Potasyum ferrisiyaynür: Across Organics firmasından temin edilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmıştır.

UV-Vis spektrofotometresi: Yapıların oluşumunun belirlenmesinde Shimadzu 1700 model spektrofotometre kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX): Nanopartiküllerin morfolojik yapılarının ve kimyasal bileşimlerinin belirlenmesinde Zeiss Supra55 model elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM): Elde edilen yapıların morfolojisinin belirlenmesinde (JEOL JEM 1011 Megaview III Camera iTEM Software) kullanılmıştır.

X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS): Sentezlenen yapıların yüzey içeriklerinin belirlenmesinde XPS, PHI 5000 Versa Probe kullanılmıştır.

X-Işınları Difraksiyonu (XRD): Nanopartiküllerin kristal yapılarının belirlenmesinde Rigaku difraktometresi ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

Dinamik Işık Saçılması Cihazı (DLS): Nanopartiküllerin boyutlarının ölçülmesinde Malvern marka cihaz kullanılmıştır.

CHI 660E: Elektrokimyasal analizler CHI 660E model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal analizlerde çalışma elektrotu olarak çıplak ve modifiye edilmiş camı karbon elektrot, karşıt olarak Platin (Pt) tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.

pH metre: Çözeltilerin pH'si, Methrom model pH metre kullanılarak ayarlandı.

3.4. Grafen Oksit (GO) Sentezi

Bu çalışmada grafen oksit modifiye hummer metoduna göre sentezlenmiştir (Habte vd., 2019). Kısaca, 1 g grafit tozu ve 9 g potasyum permanganat (KMnO_4) bir şişe içerisinde karıştırılmış ve sülfürik asit fosforik asit (v/v; 9/1) karışımına parça parça eklenmiştir. Reaksiyon karışımı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat boyunca su banyosunda karıştırılmıştır. O iki saat sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş ve 250 mL saf su eklenmiştir. Sonra H_2O_2 'nin (% 30) eklenmesiyle karışım koyu kahve renkten açık turuncu renge dönmüştür. Daha sonra karışım 6000 rpm'de 30 dk boyunca santrifüj edilmiştir. Elde edilen katı kısım sırasıyla % 10'luk HCl ve saf su ile 3'er kez yıkanmış ve tekrar santrifüj edilmiştir. Katı kısımlar etüvde kurumaya bırakılmıştır.

3.5. İndirgenmiş Grafen Oksit (iGO) Sentezi

O. bracteosa özütüne (50 mL) GO (50 mg) eklenmiş ve 45 dk boyunca sonikatörde dispers edilmiştir. GO ve *O. bracteosa* karışımı geri soğutucu altında $90 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra oda koşullarına soğutulan karışım santrifüj edilmiştir. Elde edilen yapıdan

organik kalıntıların uzaklaştırılması için katı kısım 3 kez saf su ile yıkanmıştır ve santrifüj edilmiştir. Katı kısım etüvde kurutulup havanda ezilerek toz haline getirilmiştir. Daha sonra iGO cam viallere aktarılıp oda koşullarında saklanmıştır (Balun Kayan vd., 2021).

3.6. İndirgenmiş Grafen Oksit Gümüş (iGO-Ag) Nanokompozit Sentezi

AgNO_3 (1.0 mM 100 mL) çözeltisi içerisine GO (100 mg) eklenmiş ve 45 dk boyunca sonik banyoda tamamen dispers olması sağlanmıştır. *O. bracteosa* özütünden 50 mL alınmış ve $\text{AgNO}_3 + \text{GO}$ karışımına eklenmiştir. Geri soğutucu altında 90 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Organik kalıntıların yapıdan uzaklaştırılması için karışımı 3 kez saf su ile santrifüj edilmiştir. Daha sonra katı kısım etüvde kurutulmuş ve sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere oda koşullarında cam viallerde saklanmıştır (Gurunathan vd., 2015).

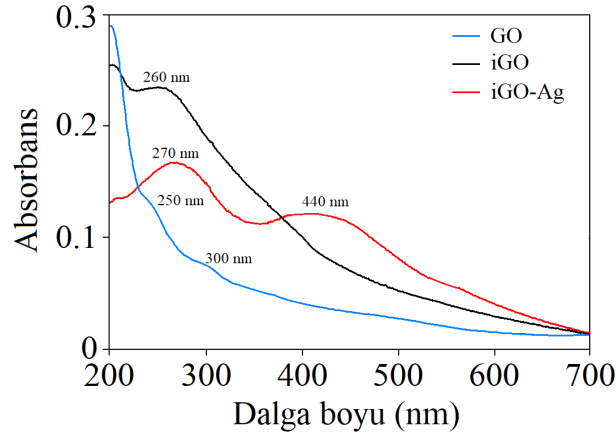
3.7. Modifiye Camsı Karbon Elektrotların Hazırlanması

Modifiye edilmeden önce camsı karbon elektrot yüzeyi sırasıyla 0.05 mm, 0.3 mm ve 1 mm alüminyum tozu ile temizlenmiş ve daha sonra sırasıyla nitrik asit, aseton ve saf su kullanılarak 5'er dak sonike edilmiştir. Temizlenen camsı karbon elektrot yüzeyi damlatma yöntemi ile modifiye edilmiştir. Kısaca 5 mg örneklere 1 mL saf su eklenmiştir. Örnekler manyetik karıştırıcı ve sonikatör yardımıyla tamamen dispers hale getirilmiştir. Hazırlanan dispersiyonlardan 8 μL elektrot yüzeylerine damlatılmış ve tamamen kuruması için oda koşullarında bırakılmıştır. Daha sonra yüzeyine 5 μL Nafion® (% 0.5 alkol solüsyonunda) damlatılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. UV-Vis Spektroskopisi Sonuçları

O. bracteosa özütü kullanılarak GO'dan iGO ve iGO-Ag kompozit yapılarının oluşumu UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir (Şekil 4.1). Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, GO için iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Yaklaşık 250 nm ve 300 nm'de gözlenen absorpsiyon bandlarının sırasıyla aromatik C - C bağlarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve C = O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ dönüşümüne işaret etmektedir (Salazar vd., 2019; Turunc, 2021). İndirgenmiş grafen oksit yapısının UV-Vis spektrumu incelendiğinde yaklaşık 260 nm'de geniş bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Grafen oksit ile kıyaslandığında 250 nm'de gözlenen absorpsiyon bandının 260 nm'ye kaydığı ve 300 nm'de gözlenen absorpsiyon bandının kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da *O. bracteosa* bitki özütü kullanılarak GO'nun başarılı bir indirgendiğine ve 300 nm'de gözlenen pikin kaybolması da iGO içindeki π -konjugasyon ağının yeniden düzenlendiğine (restorasyon) işaret etmektedir (Zhang vd., 2015; Chettri vd., 2017). iGO-Ag nanokompozit yapısının UV-Vis spektrumuna göz atıldığında, aromatik C = C'nin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelen 260 nm'de gözlenen absorpsiyon bandının yaklaşık 270 nm'ye kaydığı ve 440 nm'de oluşan yeni bandın da Ag nanopartiküllerin yapıya dahil olduğunu göstermektedir (Veisi vd., 2019; Soleymani vd., 2020).

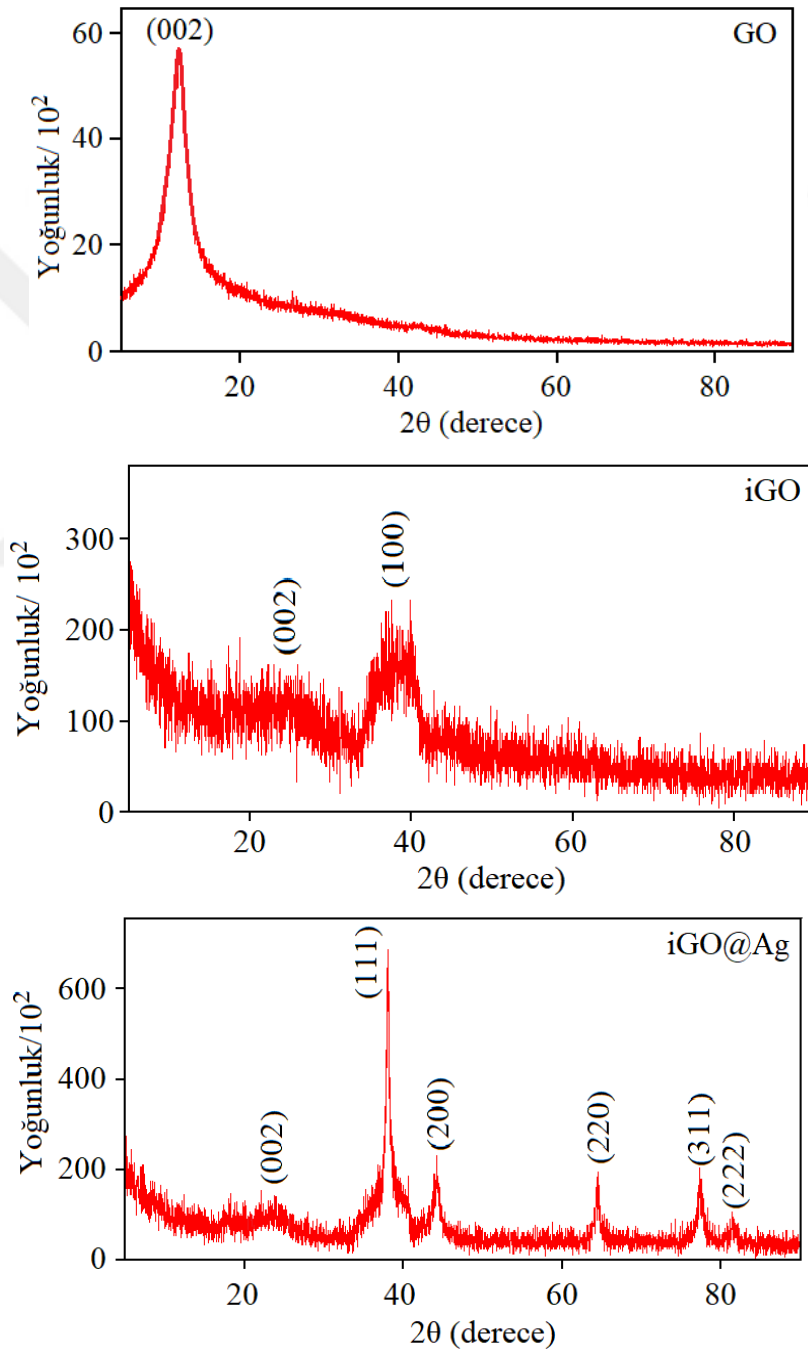


Şekil 4.1. GO, iGO ve iGO-Ag nanokompozitin UV-Vis spektrumları

4.2. XRD Sonuçları

Sentezlenen GO, iGO ve iGO-Ag nanokompozitin kristal yapısı XRD kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.2). GO'nun XRD desenleri incelendiğinde (002) düzlemine ait $2\theta = 12.35^\circ$ 'de görülen keskin pikin yapıya fonksiyonel oksijen gruplarının eklendiğini yani oksijenasyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Gijare vd., 2021). Tabakalar arasındaki ara uzaklık (d) 1.21 nm olup grafitik yapıya göre (d = 0.33 nm) artış göstermiştir. Tabakalar arasındaki ara uzaklıkta meydana gelen bu artış katmanlı tabakalar arasına fonksiyonel oksijen gruplarının dahil olduğuna işaret etmektedir (Yazıcı vd., 2016).

İndirgenmiş grafen oksit yapısının XRD sonuçlarına bakıldığında (002) ve (100) düzlemlerine ait $2\theta = 25.9^\circ$ ve $2\theta = 39.56^\circ$ 'de görülen iki pikin grafitik karbon yapısına işaret etmektedir. Bu da GO'nun *O. bracteosa* özütü vasıtasıyla başarılı bir şekilde indirgendiğini ve iGO yapısının elde edildiğini göstermektedir (Kumar vd., 2019; Mehta vd., 2021). XRD sonuçlarında (002), (111), (200), (220), (311) ve (222) kafes düzlemlerine karşılık gelen 38.15° , 44.37° , 64.66° , 77.37° ve 81.48° 'de pikler görülmektedir. Bu pik noktaları merkezde kübik yapıli Ag nanopartiküllerinin varlığını göstermektedir (JCPDS No. 04-0783) (Roy vd., 2015).

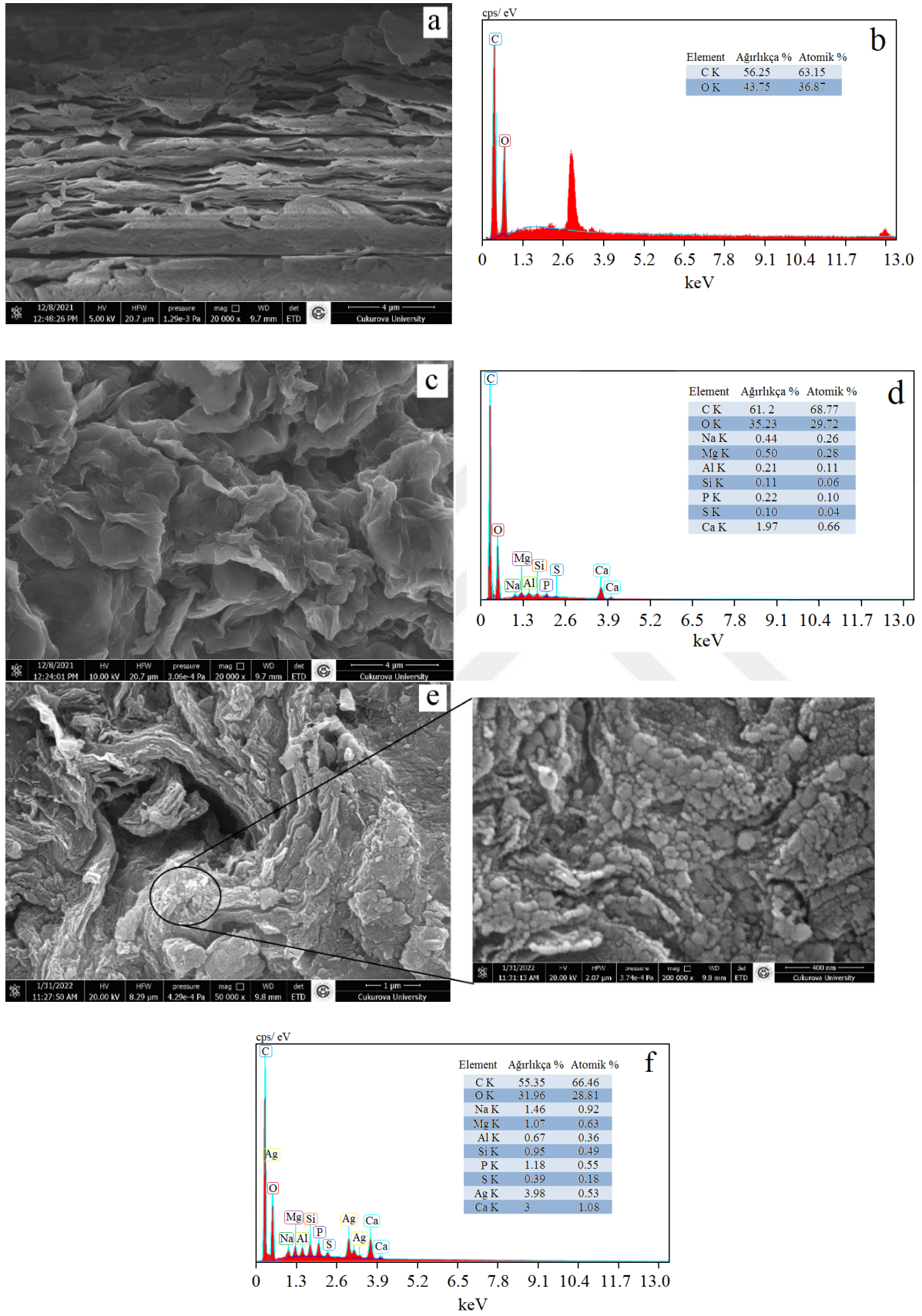


Şekil 4.2. GO, iGO ve iGO-Ag nanokompozit yapıların XRD diyagramları

4.3. SEM ve EDS Sonuçları

Sentezlenen maddelerin morfolojisi ve içeriği SEM ve EDS yardımıyla aydınlatılmıştır (Şekil 4.3). SEM görüntülerinde sentezlenen GO yapısının düz bir yapıya sahip olduğu ve ayrıca yapının iç kısımlarında ve kenarlarında yer alan fonksiyonel oksijen gruplarından dolayı GO yapısında dalgalanmalar olduğu görülmektedir (Şekil 4.3a). iGO yapısının SEM görüntülerine bakıldığında katman şeklinde olduğu ve yapıda çok sayıda kıvrımların olduğu görülmektedir (Şekil 4c). Bu durum GO yapısında bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. *O. bracteosa* ekstraktı kullanılarak elde edilen iGO-Ag nanokompozit yapısında küresel yapıdaki Ag nanopartiküllerin homojen olarak dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.3e).

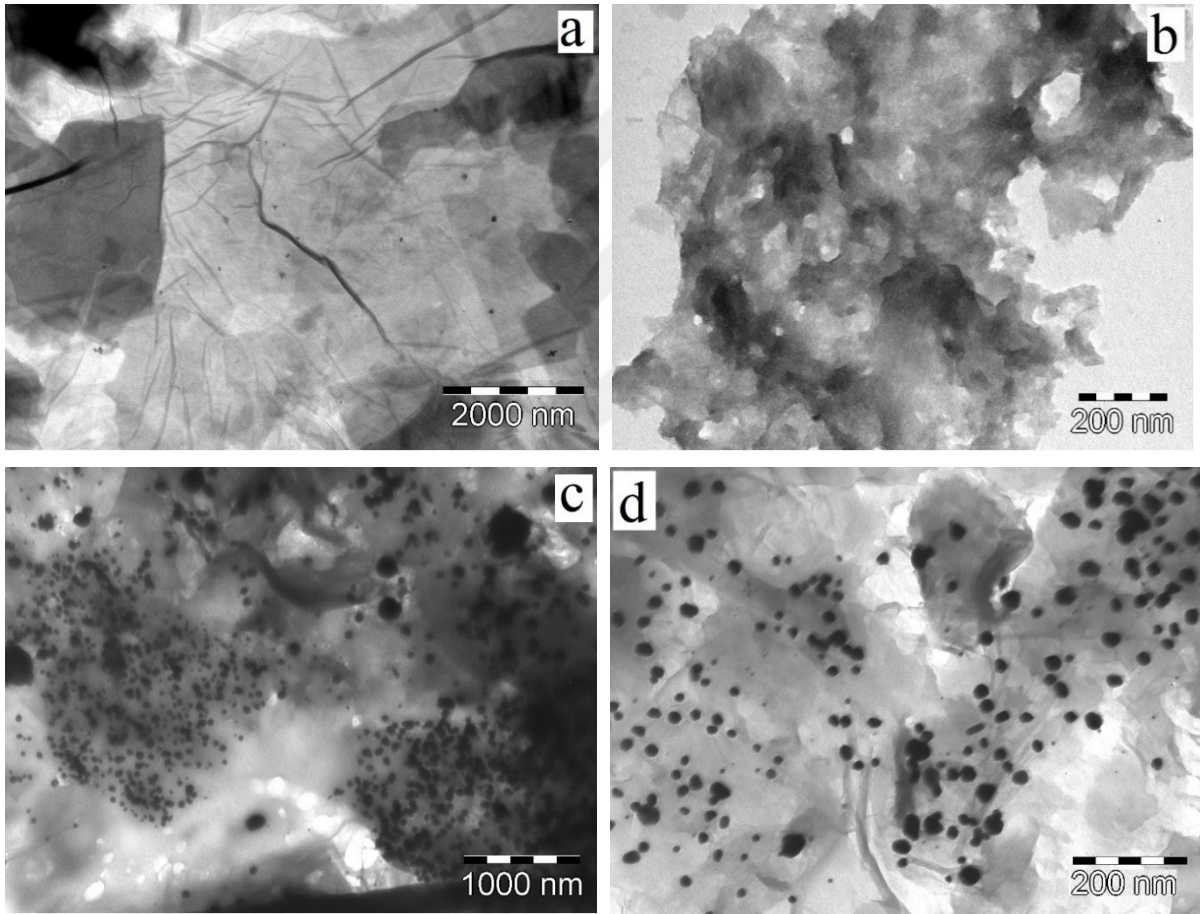
Sentezlenen yapıların elementel içeriği Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile belirlenmiştir. EDS sonuçlarına göre GO yapısında % 63.13 oranında C, % 36.87 oranında O ve C/O oranının 1.70 olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.3b). *O. bracteosa* ekstraktı vasıtasıyla elde edilen iGO yapısında % 68.77 oranında C, % 29.72 oranında O ve C/O oranının 2.30 olduğu belirlenmiştir (Şekil. 4.3d). iGO-Ag nanokompozitinin elementel içeriğine baktığımızda % 66.46 oranında C, % 28.81 oranında O ve % 3.98 oranında Ag görülmektedir (Şekil 4.3f). Bu da iGO yapısında Ag nanopartiküllerin katıldığını göstermektedir. iGO ve iGO-Ag nanokompozit yapısında eser miktarda bulunan diğer bileşenler bitkiden kaynaklı organik kalıntıların varlığını göstermektedir.



Şekil 4.3. GO (a,b), iGO (c,d) ve iGO-Ag (e,f) nanokompozitine ait SEM ve EDS sonuçları

4.4. TEM Sonuçları

Sentezlenen GO, iGO ve iGO-Ag yapılarının morfolojileri TEM ile incelenmiştir. Grafen oksit yapısının TEM görüntüsüne bakıldığında, şeffaf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. TEM görüntülerinde görülen koyu alanlar ise fonksiyonel oksijen grupları ile grafen katmanının istiflendiği alanlardır (Şekil 4.4a). İndirgenmiş grafen oksit yapısının çarşafı bir yapıya sahip olduğu ve yapıda yer yer buruşuklukların bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.4b). Bu durum fonksiyonel oksijen gruplarının yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Elde edilen nanokompozit yapısının TEM görüntülerinde iGO ile Ag arasında oluşan güçlü etkileşim görülmektedir. Homojen küremsi şekillere sahip Ag nanopartikülleri iGO yüzeyine homojen dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.4c,d).



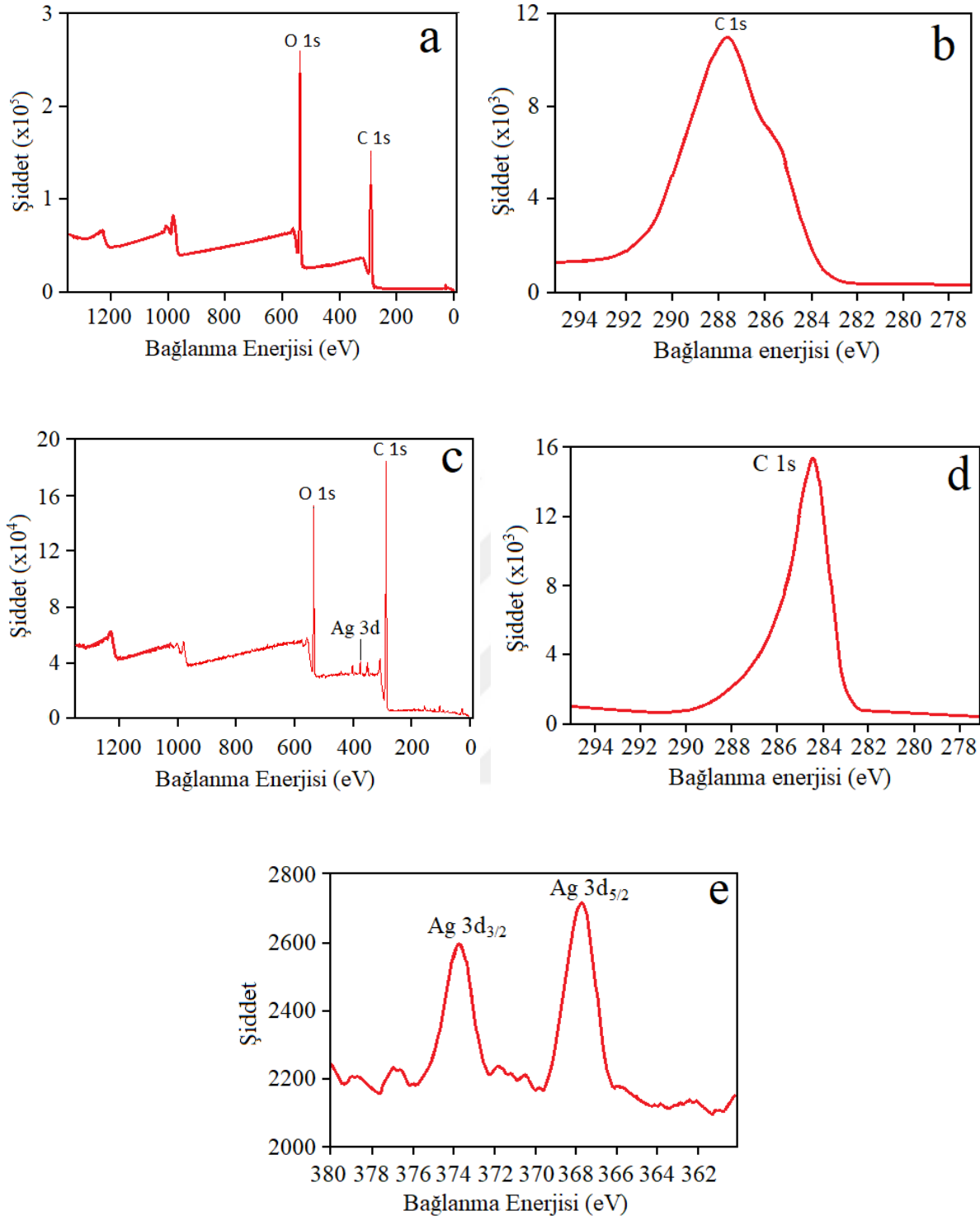
Şekil 4.4. GO (a), iGO (b) ve iGO-Ag (c,d) nanokompozit yapısının TEM görüntüleri

4.5. XPS Sonuçları

Yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu kullanılarak sentezlenen GO ve iGO-Ag yapılarının yüzey içerikleri belirlenmiştir. Şekil 4.5a'da GO'nun geniş taramalı XPS spektrumu görülmektedir. GO'nun C 1s spektrasında karbon bağlarına ait 285.4 eV ($C = C/C - C$) ve 288.2 eV ($HO - C = O$) olmak üzere iki pik gözlenmiştir (Şekil 4.5b) (Jose vd., 2020). Bu sonuçlar GO yapısının oksijen grupları ile

yüklü olduğuna işaret etmektedir (Zhang vd., 2011). iGO-Ag nanokompozitine ait geniş taramalı XPS spektrumunda C, O ve Ag elementlerine ait üç temel pik gözlenmiştir (Şekil 4.5c). iGO-Ag nanokompozitin C 1s spektrumunda 284.5 eV'de gözlenen pik C=C/C-C aittir. GO'nun C 1s spektrumunda 288.2 eV'ta gözlemlenen pikin (oksijen fonksiyonel grup bölgesi, HO-C=O) nanokompozit yapıdaki C 1s spektrumunda iGO yapısına dönüşüm ile birlikte kaybolduğu görülmüştür (Şekil 4.6d). Bu durum GO'nun *O. bracteosa* ekstraktı ile başarılı bir şekilde indirgendiğini göstermektedir. Ayrıca, iGO-Ag nanokompozitin Ag 3d spektrumunda Ag elementinin kimyasal durumunu gösteren iki pik gözlenmiştir (Şekil 4.5e). Nanokompozit yapısında 374.08 ve 368.08 eV'ta gözlenen bağlanma enerji değerleri sırasıyla Ag 3d_{3/2} ve Ag 3d_{5/2} karşılık gelmektedir. Ag 3d spektrumunda gözlenen pik noktalarının bağlanma enerjileri metalik Ag'nin (Ag⁰) karakteristik özelliğidir (Shaikh vd., 2016). XPS verileri temel alınarak C 1s/O 1s oranı GO ve iGO-Ag nanokompoziti için sırasıyla 1.36 ve 2.40 olarak hesaplanan değerler önceki çalışmalarla uyumludur (Zhang vd., 2015). C 1s/O 1s oranındaki oluşan artış *O. bracteosa* ekstraktında yer alan fitokimyasallar aracılığıyla fonksiyonel oksijen gruplarının yapıdan uzaklaştırıldığı ve indirgenmenin gerçekleştiğini göstermektedir (Shaikh vd., 2016).



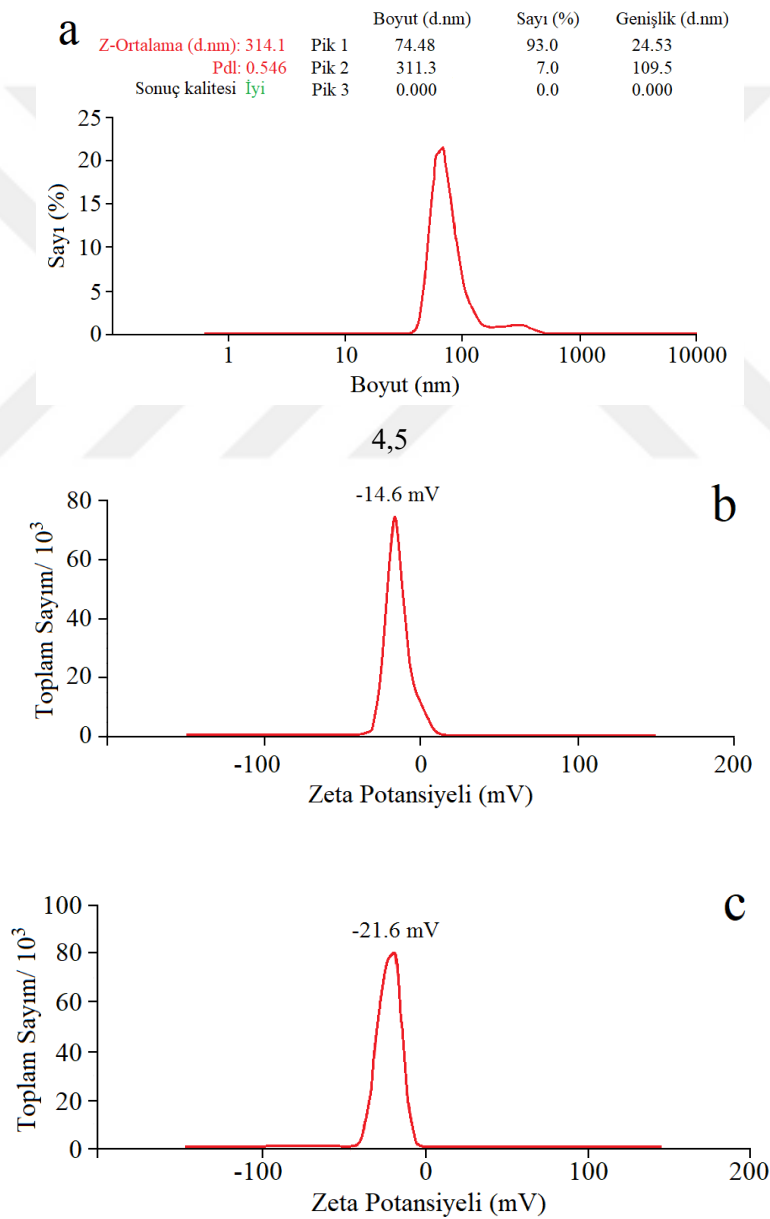


Şekil 4.5. GO (a), GO'nun C 1s (b) iGO-Ag kompozit yapısının geniş taramalı (c), iGO-Ag'nin C 1s (d) ve Ag 3d (e) XPS spektrumları

4.6. DLS Sonuçları

Sentezlenen iGO-Ag nanokompozitinin ortalama partikül boyutu ve zeta potansiyeli DLS yöntemi ile belirlenmiştir. Bir mg örnekler 10 mL saf suda dispers edilmiş, tamamen homojenize olması

ve kümeleşmenin engellenmesi için 10 dak sonike edilmiştir. Yapılan ölçüm sonuçlarında elde edilen iGO-Ag nanokompozitinin ortalama partikül boyutu 74.74 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.6a). Zeta potansiyeli nanopartiküllerin sulu solüsyonlardaki stabilitesi hakkında bilgi verir. Zeta potansiyelleri -30 mV'dan küçük ve +30 mV'dan büyük olan partiküller güçlü anyonik veya katyonik, -10 mV ve +10 mV aralığında olanlar ise nötr olarak kabul edilirler (Clogston vd., 2011). Sentezlenen iGO ve iGO-Ag nanokompozit yapısının zeta potansiyelleri -14.6 mV ve -21.6 mV olarak belirlenmiştir (Şekil 4.6b,c). Negatif zeta potansiyeli yapının sulu ortamlarda kararlı olduğunu göstermektedir. iGO'nun iGO-Ag nanokompozit yapısına dönüşümü ile zeta potansiyeli negatif değere kaymıştır. Bu durum iGO-Ag nanokompozit yapısının sulu ortamlarda iGO'dan daha kararlı yapı gösterdiğine işaret etmektedir.

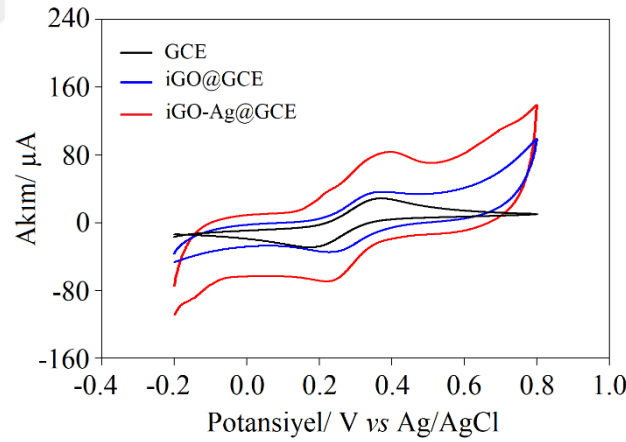


Şekil 4.6. iGO-Ag kompozit yapısının ortalama partikül boyutu (a), iGO (b) ve iGO-Ag kompozit yapısının zeta potansiyeli (c).

4.7. Elektrokimyasal Çalışmalar

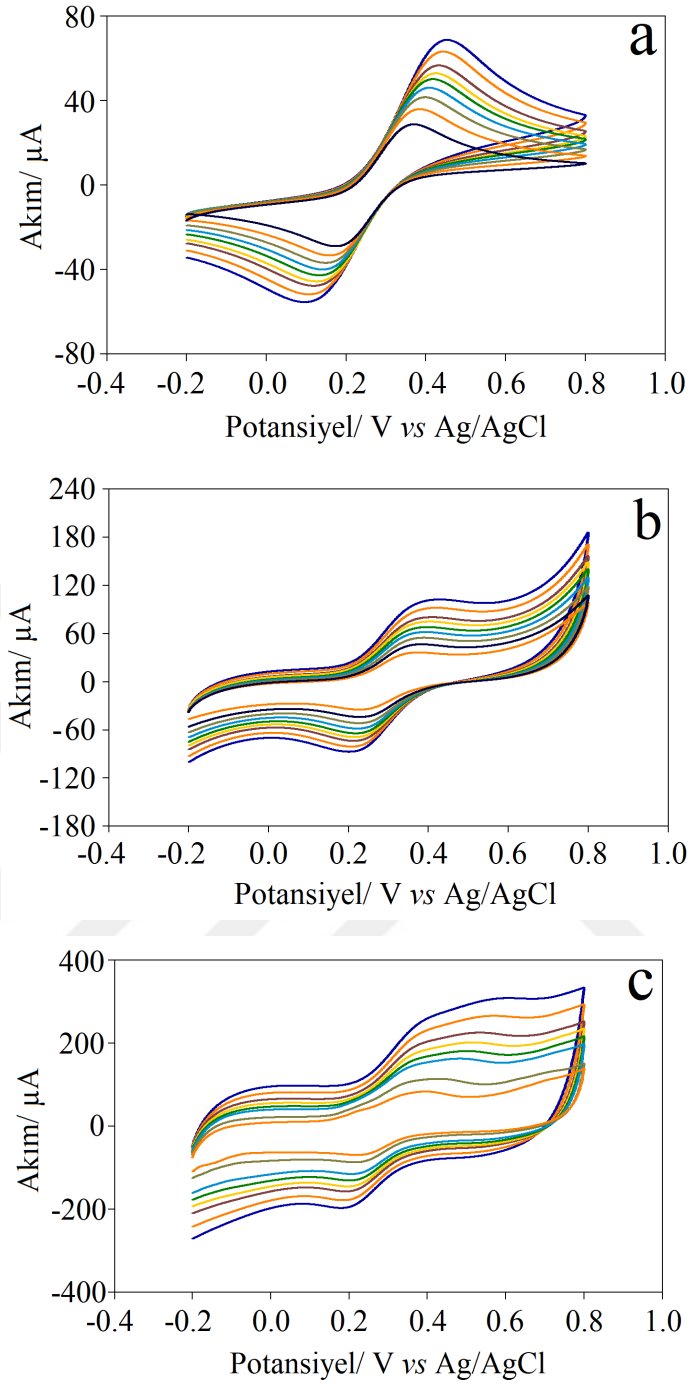
4.7.1. Yüzey Karakterizasyonu

Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, çıplak ve modifiye edilmiş GCE elektrotların elektrokimyasal davranışları 5.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ içeren 0.1 M KCl elektrolit ortamında CV diyagramları alınmıştır (Şekil 4.7). Şekil 4.7'de çıplak ve modifiye edilmiş GCE elektrotlarda pikleri $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3} + e^-$ dönüşümüne ait belirgin ve iyi ayrılmış redoks pikleri açıkça görülmektedir. Çıplak elektrot üzerinde alınan voltamogramda redoks pik potansiyelleri arasındaki fark (ΔE) 180 mV iken iGO ve iGO-Ag ile modifiye edilmiş elektrotlarda sırasıyla 125 mV ve 111 mV'tur. GCE, iGO@GCE ve iGO-Ag@GCE için elde edilen anodik pik akımları sırasıyla, 28.86, 36.62 ve 83.67 μA olarak belirlenmiştir. En yüksek akım ve en düşük ΔE değeri açısından kıyaslandığında iGO-Ag@GCE'nin daha hızlı elektron transferi ve yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır. Yüksek elektrokatalitik aktivitenin sebebi, iGO ile Ag arasında oluşan sinerjistik etkinin sonucunda elektrot-elektrolit sınırında elektron transfer hızının artmasından kaynaklanmaktadır.

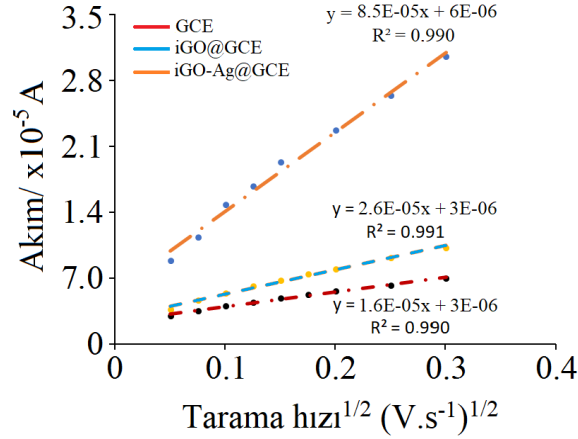


Şekil 4.7. 5.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ içeren 0.1 M KCl elektrolit ortamında GCE ve modifiye edilmiş GCE'nin elektrokimyasal davranışı, tarama hızı 50 mV.s⁻¹.

Modifiye elektrotların yüksek katalitik aktivite sergilemesinin bir diğer sebebi de elektroaktif yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu durumu açığa çıkarmak için bütün elektrotların elektroaktif yüzey alanları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, 5.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ içeren 0.1 M KCl elektrolit ortamında GCE, iGO@GCE ve iGO-Ag@GCE üzerinde farklı tarama hızlarında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.8a-c).



Şekil 4.8. 5.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0.1 M KCl elektrolit ortamında GCE (a), iGO@GCE (b), iGO-Ag@GCE (c) üzerinde farklı tarama hızında (25-300 mV.s) kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.9. Anodik akımın tarama hızının karekökü ile değişim grafiği

Randles-Sevcik eşitliği gereğince tarama hızının karekökü ile akım arasında doğrusal bir ilişki vardır (Eşitlik 4.1). Eşitlikte, i akımı (A), n aktarılan elekelektron sayısını, D difüzyon katsayısını ($7.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), A elektrodun yüzey alanını (cm^2), C derişimi ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) ve v tarama hızını ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) ifade etmektedir. Bu eşitlikten yararlanarak elektrotların elektroaktif yüzey alanları belirlenebilmektedir.

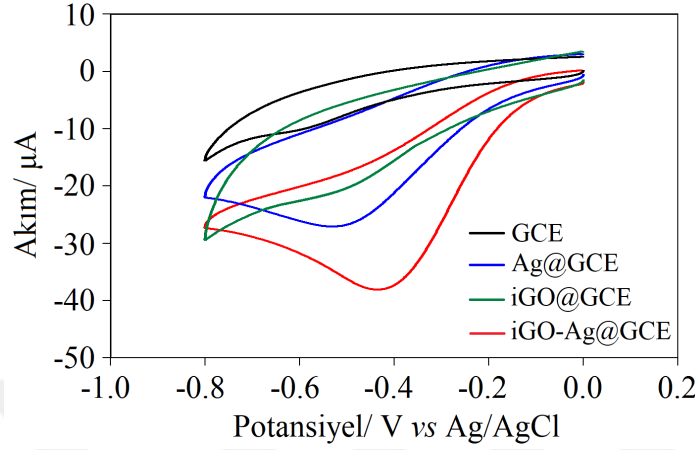
$$i = 2.69 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot A \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (4.1)$$

Randles-Sevcik eşitliği dikkate alarak tarama hızının kareköküne karşı akım değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Şekil 4.8a-c'de GCE, iGO@GCE ve iGO-Ag@GCE için farklı tarama hızlarında kaydedilen voltamogramlardan elde edilen akım değerleri tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.9). Elde edilen doğruların eğimlerinden GCE, iGO@GCE ve iGO-Ag@GCE için elektroaktif yüzey alanları sırasıyla $4.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, $7.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ ve $25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

4.7.2. Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışı

Nanokompozit iGO-Ag yapısıyla modifiye edilmiş elektrot (iGO-Ag@GCE) H_2O_2 'in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunda kullanılmıştır. Karşılaştırma amacıyla Ag@GCE, iGO@GCE hazırlanmış ve H_2O_2 'ye karşı elektrokatalitik performansı test edilmiştir. Bu amaçla, $2.0 \text{ mM H}_2\text{O}_2 + 0.1 \text{ M PBS (pH = 7.0)}$ tampon çözelti ortamında çıplak GCE, iGO@GCE, Ag@GCE ve iGO-Ag@GCE yüzeylerinde $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır (Şekil 4.10). Voltamogram incelendiğinde, çıplak GCE yüzeyinde tam belirgin olmayan zayıf, modifiye edilmiş elektrotlar yüzeyinde ise daha belirgin bir indirgenme pikin olduğu görülmektedir. Çıplak GCE yüzeyinde yaklaşık $-10 \text{ } \mu\text{A}$ akım geçerken, iGO@GCE, Ag@GCE ve iGO-Ag@GCE yüzeylerinde sırasıyla $-22 \text{ } \mu\text{A}$, $-27 \text{ } \mu\text{A}$ ve $-36 \text{ } \mu\text{A}$ akım geçtiği belirlenmiştir. Ayrıca, iGO-Ag ile modifiye edilmiş

yüzeyde H_2O_2 'nin indirgeme potansiyelinin daha pozitif bir değere kaydığı görülmüştür. İndirgenme potansiyelinin pozitif değerlere kayması iGO-Ag@GCE yüzeyinde daha hızlı elektron transferinin gerçekleştiğine işaret etmektedir.



Şekil 4.10. 2.0 mM H_2O_2 + 0.1 M PBS (pH = 7.0) elektrolit ortamında GCE, iGO@GCE, Ag@GCE ve iGO-Ag@GCE yüzeylerinde 50 mV.s⁻¹ tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

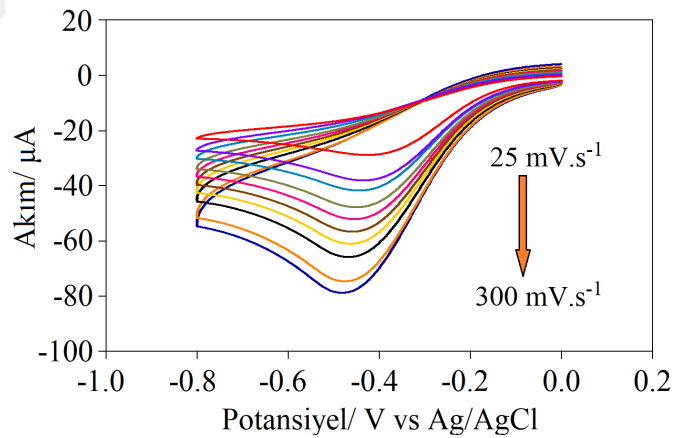
4.7.3. Tarama Hızının Etkisi

Tarama hızının H_2O_2 'nin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu üzerine etkisini incelemek için 2.0 mM H_2O_2 içeren 0.1 M PBS (pH = 7.0) tampon çözelti ortamında iGO-Ag@GCE yüzeyinde farklı tarama hızlarında voltamogramlar kaydedilmiştir. iGO-Ag@GCE 25 - 300 mV.s⁻¹ arasında değişen farklı tarama hızlarında 2.0 mM H_2O_2 içeren 0.1 M PBS'de (pH=7.0) döngüsel voltamogramı Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi, indirgenme pik akımı, tarama hızının artmasıyla doğrusal olarak artış göstermiştir ve indirgenme pik potansiyeli daha negatif bölgelere kaymıştır. Voltamogramlardan elde edilen indirgenme akım değerleri tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirildiğinde 0.992 korelasyon (R) değerine sahip bir doğru elde edilmiştir (Şekil 4.12a). Bu korelasyon değeri H_2O_2 'in elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu hipotezi doğrulamak için indirgenme pik akımlarının logaritmik değerleri ($\log i$) tarama hızının logaritmik değerlerine ($\log v$) karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.12b). $\log i$ ile $\log v$ arasındaki doğrusal ilişki, elektrokimyasal reaksiyon süreçleri hakkında önemli bilgiler vermektedir (Chitravathi vd., 2016). Doğrunun eğim değerinin 0.5'e yakın olması difüzyon, 1.0'a yakın olması adsorpsiyon kontrollü olduğu belirtilmektedir (Turunc vd., 2021). Şekil 4.12b'de görüldüğü gibi $\log i$ ile $\log v$ arasında $\log i = 0.406 \cdot \log v + 0.882$ eşitliğine sahip bir doğru elde edilmiştir. Doğrunun eğim değerinin 0.5'e yakın olması difüzyon kontrollü olduğunu teyit etmektedir.

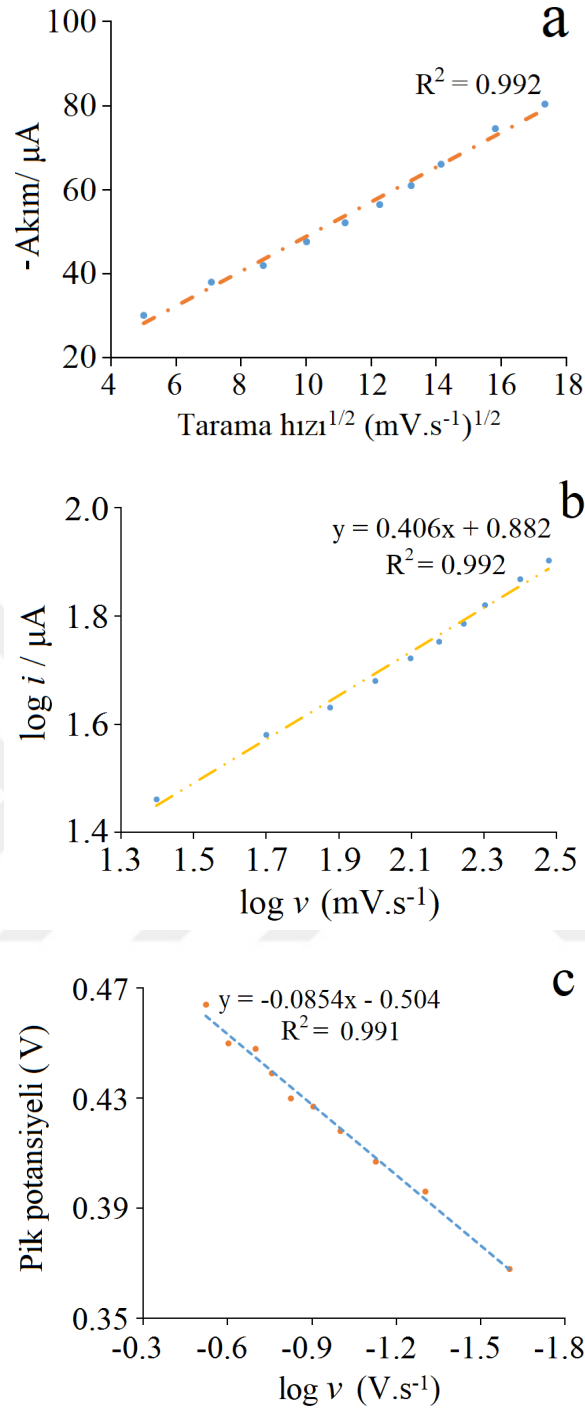
Elektrokimyasal süreçlerde aktarılan elektron sayısının (n) belirlenmesi reaksiyon mekanizmasının belirlenmesinde kilit bir rol almaktadır. Laviron eşitliği gereğince;

$$E_{pc} = E_0 - 2.303 \frac{RT}{\alpha n F} \log v \quad (4.2)$$

tarama hızının logaritması ile pik potansiyeli arasında doğrusal bir ilişki vardır. Burada, R evrensel gaz sabitini ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T Kelvin sıcaklığını (298 K), F Faraday sabitini ($96.493 \text{ C.mol}^{-1}$), n aktarılan elektron sayısını ve α yük transfer katsayısını ifade etmektedir. Doğrunun eğiminden yararlanarak aktarılan elektron sayısı (n) ve yük transfer katsayısı (α) belirlenebilmektedir. Şekil 4.12c'de indirgenme pik potansiyel değerlerinin tarama hızlarının logaritmik değerlerine bağlı değişimi verilmiştir. Elde edilen doğrunun eğimi Eşitlik 4.2'de yerine yazıldığında $\alpha n = 0.69$ olarak hesaplanmıştır. Genel olarak α değerinin 0.3 ile 0.7 aralığında olması hız belirleyen basamakta 1 elektron transferinin gerçekleştiğine işaret ettiği belirtilmektedir (Ma vd., 2005; Liu vd., 2013). Bu durumda $\alpha = 0.69$ alındığında $n = 1$ olduğu sonucuna varılabilir. Bu veriler doğrultusunda, H_2O_2 'nin elektrokatalitik indirgenme mekanizmasının aşağıda belirtildiği gibi gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.11. 2.0 mM H_2O_2 + 0.1 M PBS (pH = 7.0) elektrolit ortamında iGO-Ag@GCE yüzeyinde farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.12. İndirgenme pik akımlarının tarama hızının kareköküne karşı grafiği (a), logaritmik akım değerlerinin logaritmik tarama hız değerleriyle değişimi (b) ve indirgenme pik potansiyel değerlerinin tarama hızının logaritmik değerlerine karşı grafiği (c).

4.7.4. Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Tayini

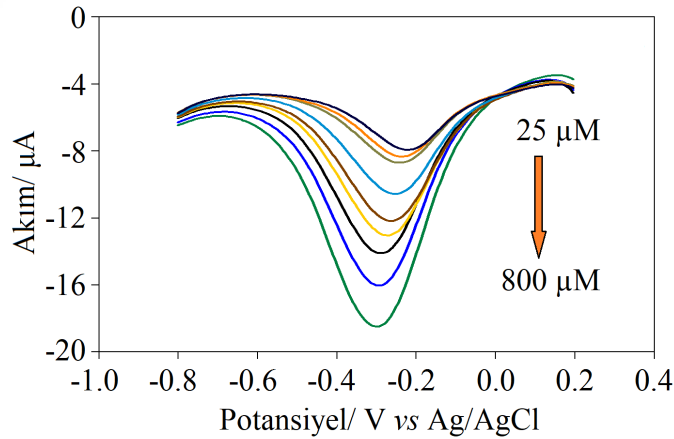
Optimum koşullar altında, H_2O_2 'nin elektrokimyasal olarak tayini iGO-Ag@GCE üzerinde DPV tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, farklı derişimlerde H_2O_2 içerecek şekilde hazırlanan 0.1 M PBS (pH = 7.0) elektrolit çözeltilerin diferansiyel puls voltamogramları kaydedilmiştir

(Şekil 4.13). Şekil 4.13'te, 25 μM ile 800 μM arasında değişen H_2O_2 derişimine karşı akım cevabı görülmektedir. Artan H_2O_2 derişimine paralel olarak indirgenme akım cevabının arttığı gözlenmiştir. İndirgenme akımı ile H_2O_2 derişimi arasında $R^2 = 0.994$ regülasyon katsayısına sahip $I_{\mu\text{A}} = 0.0142x\text{C}_{\mu\text{M}} + 7.39$ eşitliği gereğince doğrusal bir ilişki olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.14).

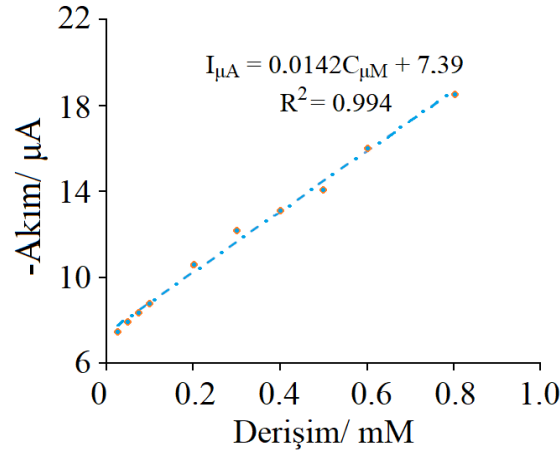
Sensör araştırmalarında geliştirilen sensörün elektroanalitik performansı algılama sınırı LOD olarak ifade edilen parametre ile belirlenir. Algılama sınırı belirlenen bir güven aralığında belirlenen bir yöntemle tespit edilebilen en düşük derişim değerini ifade eder. Algılama sınırı

$$\text{LOD} = 3.3m/s \quad (4.5)$$

eşitliği gereğince hesaplanır (Manavalan vd., 2019). Burada **m** ve **s** sırasıyla Şekil 4.14'te elde edilen doğrunun eğimini ve standart sapmayı ifade etmektedir. Bu çalışmada, optimize edilen şartlar altında 25 μM ile 800 μM derişim aralığında iGO-Ag@GCE için LOD değeri 0.11 μM olarak hesaplanmıştır. Elde edilen LOD değeri daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırılmış ve Tablo 4.1'de verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen düşük LOD değeri daha önce yapılan çalışmalara kıyaslandığında daha iyi bir performans sergilediği görülmektedir.

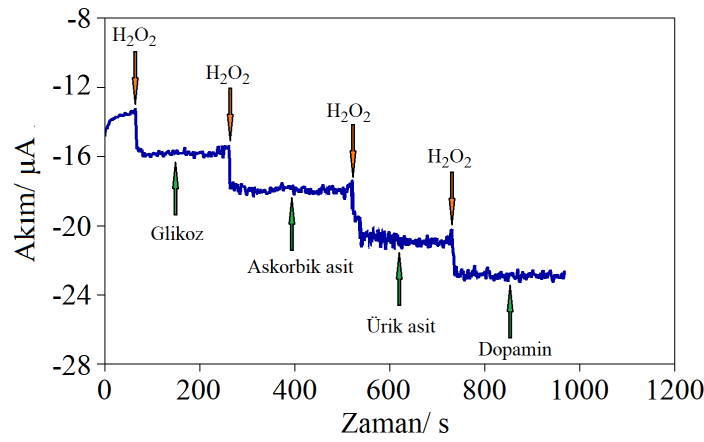


Şekil 4.13. Farklı derişimlerde H_2O_2 içeren 0.1 M PBS (pH = 7.0) elektrolit ortamında iGO-Ag@GCE yüzeyinde kaydedilen diferansiyel puls voltamogramları

Şekil 4.14. H₂O₂ derişimine karşı elde edilen akım cevabı grafiğı**Tablo 4.1.** iGO-Ag@GCE'nin daha önce yapılan çalışmalarıyla karşılaştırılması

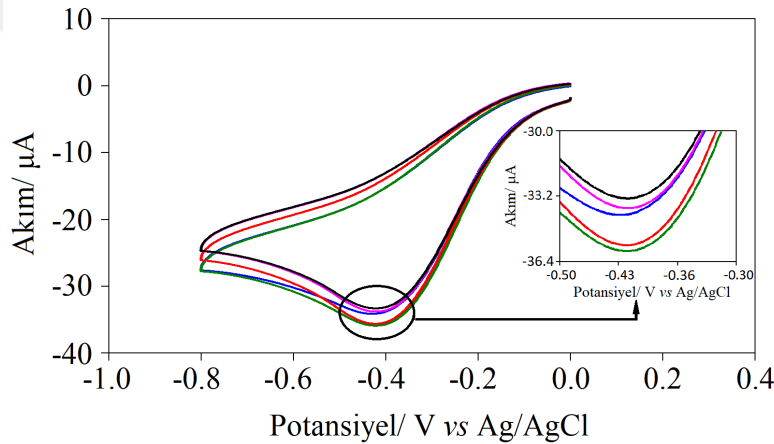
Elektrot	Çalışma aralığı (mM)	Algılama sınırı (µM)	Kaynak
Cu ₂ O-rGO/GCE	0.03 - 12.8	21.7	Xu vd. 2013
AgNPs/N-G/GCE	0.1 - 126.4	1.2	Tian vd., 2014
SWCNTs-PDA-AgNPs/GCE	0.05 - 1.75	0.6	Lin vd., 2014
AgNPs/CNT/rGO/GCE	0.01 - 10	1.0	Zhang vd., 2015
rGO/Ag-Pd/GCE	0.005 - 14.65	1.1	Amala vd., 2017
GCE/rGox/AgNPs/GCE	0.002 - 20	0.73	Salazar vd., 2019
Ag/Cu ₂ O/ITO	0.5 - 3	0.1	Juang vd., 2019
Pth-CuO/GCE	0.02 - 3.3	3.86	Rashed vd., 2022
Pt-40ZnO@N-rGO/GCE	0.0001 - 100	0.109	Karatekin vd., 2022
Ni-Fe ₃ O ₄ @s-rGO/GCE	0.001 - 1	0.2	Kaplan vd., 2023
Ag@PPy-C/TiO ₂ NCs/GCE	0.0005 - 0.057	0.23	Faisal vd., 2023
ZnZrO ₂ /CS/GCE	0.02 - 6.85	2.08	Ramesh vd., 2023
iGO-Ag@GCE	0.025 - 0.8	0.11	Bu çalışma

Geliştirilen modifiye elektrotun seçiciliğı oldukça önemlidir. iGO-Ag@GCE sensörünün H₂O₂'ye seçiciliğini değerlendirmek için, glikoz, askorbik asit, ürik asit ve dopamin gibi çeşitli girişim yapan türler eklenmiştir. Bu amaçla, 0.1 M PBS (pH = 7.0) tampon çözeltiden 10 mL alınmış ve manyetik karıştırıcıda iyice karıştırılarak H₂O₂ ve girişim yapabilecek türler eklenmiştir. Şekil 4.15'te, geliştirilen sensörünün H₂O₂ dışındaki yabancı maddelere karşı kayda değer bir tepki vermediğı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.15. iGO-Ag@GCE'nin H_2O_2 ve girişim yapan türlere karşı amperometrik yanıtı, uygulama potansiyeli -0.4 V

Sensörün kullanılabilirliği üzerinde önemli etkiye sahip bir diğer parametre de tekrar üretilebilirliktir. Önerilen sensörün tekrar üretilebilirliği dönüşümlü voltametri ile test edilmiştir. Şekil 4.16'da 2.0 mM H_2O_2 içeren 0.1 M PBS elektrolit ortamında birbirinden bağımsız olarak hazırlanmış beş ayrı elektrot için kaydedilen voltamogramlar görülmektedir. Bağıl standart sapma (RSD) % 3.4 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, geliştirilen sensörün iyi bir tekrarlanabilirliğe ve seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. 2.0 mM H_2O_2 içeren 0.1 M PBS (pH = 7.0) elektrolit ortamında aynı şartlarda hazırlanan beş farklı iGO-Ag@GCE üzerinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı 50 mV.s⁻¹.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Tez çalışmamızda Hummer metodu kullanılarak GO yapısı elde edilmiştir. Daha sonraki aşamalarda ise ülkemizde geniş bir alanda yayılış gösteren Onosma cinsine ait endemik bir tür olan *O. bracteosa* bitkisinin toprak üstü kısımları indirgeyici ve stabilizatör olarak kullanılarak iGO ve iGO-Ag yapıları elde edilmiştir. *O. bracteosa* içeriğinde yer alan fitokimyasalların GO ve gümüş iyonlarının indirgenmesinde iyi bir indirgeyici potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. UV-Vis spektroskopisinde 270 nm ve 440 nm'e gözlemlenen absorpsiyon pikleri GO ve Ag iyonlarının eş zamanlı olarak indirgendiğini göstermektedir. Ayrıca XRD, XPS, SEM ve TEM sonuçlarında Ag nanopartiküllerin iGO yüzeyine bağlandığı belirlenmiştir. Yüzey morfolojileri SEM ve TEM, kimyasal içerikleri ise EDS analizleri ile belirlenmiştir. SEM ve TEM görüntülerinde küresel şekillere sahip Ag nanopartiküllerinin iGO yüzeyine homojen dağıldığı görülmüştür. EDS analizinde % 66.46 oranında C, % 28.81 oranında O ve % 3.98 oranında Ag varlığı görülmektedir. Elde edilen yapıların yüzey kimyasal içerikleri XPS analizi ile belirlenmiştir. XPS analizlerinde GO'nun C 1s spektrasında 285.4 eV (C= C/C-C) ve 288.2 eV (HO-C=O) olmak üzere iki pik gözlenmiştir. Nanokompozit yapıya dönüşüm ile birlikte fonksiyonel oksijen gruplarına ait olan pikin kaybolması (288.2 eV) GO'nun başarılı şekilde indirgendiğine işaret etmektedir. Ayrıca, nanokompozit yapısında 374.08 ve 368.08 eV'ta gözlenen bağlanma enerji değerleri sırasıyla Ag 3d_{3/2} ve Ag 3d_{5/2} karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar, Ag nanopartiküllerin iGO yapısına dahil olduğunu doğrulamaktadır.

Sentezlenen iGO-Ag nanokompozit yapısı GCE yüzeyini modifiye etmek için kullanılmıştır. İlk olarak hazırlanan elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. CV diyagramlarından en yüksek elektrokatalitik aktivitenin iGO-Ag@GCE yüzeyinde elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu durum iGO ile Ag arasında oluşan sinerjistik etki sonucunda elektrot-elektrolit sınırında elektron transfer hızının, sensörün elektrotif yüzey merkezlerinin artmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bu durumu açığa kavuşturmak için, hazırlanan sensörün elektrotif yüzey alanı belirlenmiş ve GCE, iGO-Ag@GCE için sırasıyla 4.4x10⁻⁶ cm², ve 25x10⁻⁶ cm² olarak hesaplanmıştır. Daha sonraki aşamalarda iGO-Ag nanokompozit ile hazırlanan modifiye edilmiş elektrot H₂O₂'nin elektrokimyasal indirgenmesinde test edilmiştir ve çıplak GCE'ye göre daha yüksek bir elektrokatalitik aktivite sergilediği belirlenmiştir. Önerilen sensörün H₂O₂'ye karşı elekperformansı DPV ile belirlenmiş ve 25 µM ile 800 µM derişim aralığında doğrusal bir akım cevap elde edilmiş ve LOD değeri 0.11 µM olarak hesaplanmıştır. Literatürdeki, modifiye elektrotlar kullanılarak H₂O₂'nin elektrokimyasal indirgenmesi ile ilgili çalışmalarda elde edilen veriler ve tez kapsamında elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve oluşturulan sensörün iyi bir performansa sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, sensörün hassasiyeti glikoz, askorbik asit, dopamine ve ürik asit gibi girişim yapan yabancı türlere karşı test edilmiş ve türlere karşı kayda değer bir akım cevabı tespit edilmemiştir. Tez çalışmamızda elde ettiğimiz veriler sonucunda, geliştirilmiş olan modifiye elektrotun, çevre, sağlık ve gıda numunelerinde madde tespiti için elektrokimyasal sensör olarak kullanım

potansiyeline sahip olduğu söylenebilir.



KAYNAKLAR

- Ahmad, T., Iqbal, A., Halim, S.A., Uddin, J., Khan, A., El Deeb, S., Al-Harrasi, A. (2022). "Recent advances in Electrochemical sensing of hydrogen peroxide (H_2O_2) released from cancer cells." *Nanomaterials*, 12(9), 1475.
- Al Nafiey, A., Subramanian, P., Addad, A., Sieber, B., Szunerits, S., Boukherroub, R. (2016). "Green synthesis of reduced graphene oxide-silver nanoparticles using environmentally friendly L-arginine for H_2O_2 detection." *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(8), M3060.
- Al-Marri, A.H., Khan, M., Khan, M., Adil, S.F., Al-Warthan, A., Alkhathlan, H.Z., Tahir, M.N. (2015). "*Pulicaria glutinosa* extract: a toolbox to synthesize highly reduced graphene oxide-silver nanocomposites." *International Journal of Molecular Sciences*, 16(1), 1131-1142.
- Amala, G., Saravanan, J., Yoo, D.J., Kim, A. (2017). "An environmentally benign one pot green synthesis of reduced graphene oxide based composites for the enzyme free electrochemical detection of hydrogen peroxide." *New Journal of Chemistry*, 41(10), 4022-4030.
- Balun Kayan, D., Turunc, E. (2021). "Bio-reduced GO/Pd nanocomposite as an efficient and green synthesized catalyst for hydrogen evolution reaction." *International Journal of Energy Research*, 45(7), 11146-11156.
- Bhirud, A., Sathaye, S., Waichal, R., Park, C.J., Kale, B. (2015). "*In situ* preparation of N-ZnO/graphene nanocomposites: excellent candidate as a photocatalyst for enhanced solar hydrogen generation and high performance super capacitor electrode." *Journal of Materials Chemistry A*, 3(33), 17050-17063.
- Bian, X., Guo, K., Liao, L., Xiao, J., Kong, J., Ji, C., Liu, B. (2012). "Nanocomposites of palladium nanoparticle-loaded mesoporous carbon nanospheres for the electrochemical determination of hydrogen peroxide." *Talanta*, 99, 256-261.
- Chettri, P., Vendamani, V.S., Tripathi, A., Singh, M.K., Pathak, A.P., Tiwari, A. (2017). "Green synthesis of silver nanoparticle-reduced graphene oxide using *Psidium guajava* and its application in SERS for the detection of methylene blue." *Applied Surface Science*, 406, 312-318.

- Chitravathi, S., Munichandraiah, N. (2016). "Voltammetric determination of paracetamol, tramadol and caffeine using poly(Nile blue) modified glassy carbon electrode." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 764, 93-103.
- Clogston, J.D., Patri, A.K. (2011). "Zeta potential measurement." *Methods in Molecular Biology*, 697, 63-70.
- De Silva, K.K.H., Huang, H.H., Joshi, R.K., Yoshimura, M. (2017). "Chemical reduction of graphene oxide using green reductants." *Carbon*, 119, 190-199.
- Devasenathipathy, R., Kohilarani, K., Chen, S.M., Wang, S.F., Wang, S.C., Chen, C.K. (2016). "Electrochemical preparation of biomolecule stabilized copper nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the sensitive and selective determination of hydrogen peroxide." *Electrochimica Acta*, 191, 55-61.
- Dhara, K., Ramachandran, T., Nair, B.G., Babu, T.S. (2016). "Au nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the fabrication of disposable nonenzymatic hydrogen peroxide sensor." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 764, 64-70.
- Ding, J., Zhu, S., Zhu, T., Sun, W., Li, Q., Wei, G., Su, Z. (2015). "Hydrothermal synthesis of zinc oxide-reduced graphene oxide nanocomposites for an electrochemical hydrazine sensor." *Rsc Advances*, 5(29), 22935-22942.
- Faisal, M., Alam, M.M., Asiri, A.M., Alsaiani, M., Alruwais, R.S., Jalalah, M., Harraz, F.A. (2023). "Detection of hydrogen peroxide with low-dimensional silver nanoparticle-decorated PPy-C/TiO₂ nanocomposites by electrochemical approach." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 928, 117030.
- Falcao, E.H., Wudl, F. (2007). "Carbon allotropes: beyond graphite and diamond." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82(6), 524-531.
- Gijare, M., Chaudhari, S., Ekar, S., Garje, A. (2021). "A facile synthesis of GO/CuO-blended nanofiber sensor electrode for efficient enzyme-free amperometric determination of glucose." *Journal of Analytical Science and Technology*, 12(1) 1-10.
- Gurunathan, S., Han, J.W., Park, J.H., Kim, E., Choi, Y.J., Kwon, D.N., Kim, J.H. (2015). "Reduced graphene oxide-silver nanoparticle nanocomposite: a potential anticancer

- nanotherapy." *International Journal of Nanomedicine*, 10, 6257.
- Habte, A.T., Ayele, D.W. (2019). "Synthesis and characterization of reduced graphene oxide (rGO) started from graphene oxide (GO) using the tour method with different parameters." *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, Article ID 5058163.
- Hasenoehrl, C., Schwach, G., Wizsy, N.G.T., Fuchs, R., Kretschmer, N., Bauer, R., Pfragner, R. (2017). "Anti-tumor effects of shikonin derivatives on human medullary thyroid carcinoma cells." *Endocrine Connections*, 6(2), 53-62.
- Hemmati, A., Rezaie, A., Tamri, P., Yousefinasab, S. (2017). "Evaluation of the healing effects of *Onosma bolbutrichum* root extract on second degree burn wound in rabbit." *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 7(11), 168-171.
- <https://nanografi.com/blog/what-is-the-difference-between-graphene-oxide-and-reduced-graphene-oxide>. [13.06.2023].
- https://www.researchgate.net/figure/From-2D-graphene-to-0D-fullerene-1D-carbon-nanotube-and-3D-graphite_fig1_339527326 [13.06.2023].
- Jose, P.P.A., Kala, M.S., Joseph, A.V., Kalarikkal, N., Thomas, S. (2020). "Reduced graphene oxide/silver nanohybrid as a multi functional material for antibacterial, anticancer, and SERS applications." *Applied Physics A*, 126(1), 58.
- Juang, F.R., Chern, W.C. (2019). "Octahedral Cu₂O nanoparticles decorated by silver catalyst for high sensitivity nonenzymatic H₂O₂ detection." *Materials Science in Semiconductor Processing*, 101, 156-163.
- Kaplan, S., Karatekin, R.S., Dudukcu, M.K., Avcı, G. (2023). A novel Ni-Fe₃O₄@s-rGO/GCE electrode for electrochemical detection of H₂O₂." *Materials Chemistry and Physics*, 294, 127051.
- Karatekin, R.S., Kaplan, S., Ozmen, S.I., Dudukcu, M.K. (2022). "N-doped reduced graphene oxide/ZnO/nano-Pt composites for hydrogen peroxide sensing." *Materials Chemistry and Physics*, 280, 125792.
- Khan, F., Khan, M.S., Kamal, S., Arshad, M., Ahmad, S.I., Nami, S.A. (2020). "Recent advances in graphene oxide and reduced graphene oxide based nano composites for the photo degradation

- of dyes." *Journal of Materials Chemistry C*, 8(45), 15940-15955.
- Khan, I., Saeed, K., Khan, I. (2019). "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities." *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908-931.
- Kogularasu, S., Govindasamy, M., Chen, S.M., Akilarasan, M., Mani, V. (2017). "3D graphene oxide-cobalt oxide polyhedrons for highly sensitive non-enzymatic electrochemical determination of hydrogen peroxide." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 253, 773-783.
- Kumar, A., Sadanandhan, A. M., Jain, S.L. (2019). "Silver doped reduced graphene oxide as a promising plasmonic photocatalyst for oxidative coupling of benzylamines under visible light irradiation." *New Journal of Chemistry*, 43(23), 9116-9122.
- Kundu, S., Majumder, R., Bhagat, B.R., Roy, S., Gayen, R., Dashora, A., Pal Chowdhury, M. (2023). "An in situ synthesis of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite flexible thin film on PET for the room temperature detection of trace level ammonia at ppb level." *Journal of Materials Science*, 58(7), 3147-3170.
- Lambeth, J.D. (2004). "NOX enzymes and the biology of reactive oxygen." *Nature Reviews Immunology*, 4(3), 181-189.
- Lin, Y., Li, L., Hu, L., Liu, K., Xu, Y. (2014). "Multi functional poly (dopamine)-assisted synthesis of silver nano particles/carbon nanotubes nanocomposite: Toward electrochemical sensing of hydrogen peroxide with enhanced sensitivity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202, 527-535.
- Liu, J., Yang, C., Shang, Y., Zhang, P., Liu, J., Zheng, J. (2018). "Preparation of a nanocomposite material consisting of cuprous oxide, polyaniline and reduced graphene oxide, and its application to the electrochemical determination of hydrogen peroxide." *Microchimica Acta*, 185, 1-8.
- Liu, R., Wei, Y., Zheng, J., Zhang, H., Sheng, Q. (2013). "A hydrogen peroxide sensor based on silver nanoparticles biosynthesized by *Bacillus subtilis*." *Chinese Journal of Chemistry*, 31(12), 1519-1525.
- Liveri, V.T. (2006). "Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems." Springer Science, Business Media, Inc. New York.

- LoRESTANI, F., SHAHNAVAZ, Z., MN, P., ALIAS, Y., MANAN, N.S. (2015). "One-step hydrothermal green synthesis of silver nanoparticle-carbon nanotube reduced-graphene oxide composite and its application as hydrogen peroxide sensor." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 389-398.
- LV, Y., WANG, F., ZHU, H., ZOU, X., TAO, C.A., WANG, J. (2016). "Electrochemically reduced graphene oxide-nafion/Au nanoparticle modified electrode for hydrogen peroxide sensing." *Nanomaterials and Nanotechnology*, 6, 30.
- MA, X., LIU, X., XIAO, H., LI, G. (2005). "Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin in poly-3-hydroxybutyrate membrane." *Biosensors and Bioelectronics*, 20(9), 1836-1842.
- MAHMOUDIAN, M.R., ALIAS, Y., BASIRUN, W.J., WOI, P.M., SOOKHAKIAN, M. (2014). "Facile preparation of MnO₂ nanotubes/reduced graphene oxide nanocomposite for electrochemical sensing of hydrogen peroxide." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 201, 526-534.
- MANAVALAN, S., GANESAMURTHI, J., CHEN, S.M., VEERAKUMAR, P., MURUGAN, K. (2020). "A robust Mn@FeNi-S/graphene oxide nanocomposite as a high-efficiency catalyst for the non-enzymatic electrochemical detection of hydrogen peroxide." *Nanoscale*, 12(10), 5961-5972.
- MANAVALAN, S., RAJAJI, U., CHEN, S.M., CHEN, T.W., RAMALINGAM, R.J., MAIYALAGAN, T., LEI, W. (2019). "Microwave-assisted synthesis of gadolinium (III) oxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite for detection of hydrogen peroxide in biological and clinical samples." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 837, 167-174.
- MANI, V., CHEN, S.M., RAJ, K., KESAVAN, M. (2016). "MoS₂ flowers grown on graphene/carbon nanotubes: a versatile substrate for electrochemical determination of hydrogen peroxide." *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 2954-2961.
- MARCO, A., CANALS, A., MORALLÓN, E., AGUIRRE, M.Á. (2022). "Electrochemical Sensor for the Determination of Methyl thiouracil in Meat Samples." *Sensors*, 22(22), 8842.
- MARTA, B.B. (2020). "Development of electrochemical sensors for hydrogen peroxide determination." Doctoral Thesis, Universitat Rovira i Virgili.
- MATHIVANAN, D., DEVI, K.S., SATHIYAN, G., TYAGI, A., DA SILVA, V.A.O.P., JANEGITZ, B.C., GUPTA, R.K. (2021). "Novel polypyrrole-graphene oxide-gold nanocomposite for high performance hydrogen peroxide sensing application." *Sensors and Actuators A: Physical*, 328, 112769.

- Mehta, S.S., Nadargi, D.Y., Tamboli, M.S., Alshahrani, T., Minnam Reddy, V.R., Kim, E.S., Suryavanshi, S.S. (2021). "RGO/WO₃ hierarchical architectures for improved H₂S sensing and highly efficient solar-driving photo-degradation of RhB dye." *Scientific Reports* 11(1) 5023.
- Mojtahedi, S., Karimipour, M., Bafrooei, E.H., Molaei, M. (2020). "Application of ascorbic acid in the synthesis of rGO/micro-octahedral Cu₂O nanocomposites and its effect on the wide linear response range of glucose detection." *Microchemical Journal*, 159, 105405.
- Nam, N.T.H., Dat, N.M., Hai, N.D., Dat, N.T., An, H., Hung, P.N.P., Hieu, N.H. (2023). "Green synthesis of silver@ graphene oxide nanocomposite for antibacterial, cytotoxicity assessment, and hydrogen peroxide electro-sensing." *New Journal of Chemistry*, 47(17), 8090-8101.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Dubonos, S.V., Zhang, Y., Jiang, D. (2004). "Room-temperature electric field effect and carrier-type inversion in graphene films." *arXivpreprintcond-mat/0410631*.
- Panwar, V., Al-Nafiey, A., Addad, A., Sieber, B., Roussel, P., Boukherroub, R., Jain, S.L. (2015). "Magnetic Co₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite as a superior heterogeneous catalyst for one-pot oxidative esterification of aldehydes to methyl esters." *RSC Advances*, 5(108), 88567-88573.
- Papageorgiou, D.G., Kinloch, I.A., Young, R.J. (2017). "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites." *Progress in Materials Science*, 90, 75-127.
- Peng, M., Zhao, Y., Chen, D., Tan, Y. (2019). "Free-standing 3D electrodes for electrochemical detection of hydrogen peroxide." *ChemCatChem*, 11(17), 4222-4237.
- Phaniendra, A., Jestadi, D.B., Periyasamy, L. (2015). "Free radicals: properties, sources, targets, and their implication in various diseases." *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 30, 11-26.
- Radhakrishnan, S., Kim, S.J. (2015). "An enzymatic biosensor for hydrogen peroxide based on one-pot preparation of CeO₂-reduced graphene oxide nanocomposite." *RSC Advances*, 5(17), 12937-12943.
- Rajeswari, B., Sravani, B., Cheffena, M., Naik, R.J., Reddy, Y.V.M., Madhavi, G., Kim, M.J. (2023). "Ethylene glycol-assisted synthesis of reduced graphene oxide-supported bimetallic Pt-Co

- nanoparticles for the ultra-sensitive detection of tert-butyl hydroquinone." *Inorganic Chemistry Communications*, 151, 110627.
- Ramesh, M., Sankar, C., Umamatheswari, S., Balamurugan, J., Jayavel, R., Gowran, M. (2023). "Hydrothermal synthesis of ZnZrO₂/chitosan (ZnZrO₂/CS) nanocomposite for highly sensitive detection of glucose and hydrogen peroxide." *International Journal of Biological Macromolecules*, 226, 618-627.
- Rao, B.G., Mukherjee, D., Reddy, B.M. (2017). "Chapter 1-Novel approaches for preparation of nanoparticles." *Nanostructures for Novel Therapy*, Elsevier, pp. 1-36.
- Rashed, M. A., Ahmed, J., Faisal, M., Alsareii, S.A., Jalalah, M., Tirth, V., Harraz, F.A. (2022). "Surface modification of CuO nanoparticles with conducting polythiophene as a non-enzymatic amperometric sensor for sensitive and selective determination of hydrogen peroxide." *Surfaces and Interfaces*, 31, 101998.
- Roy, I., Rana, D., Sarkar, G., Bhattacharyya, A., Saha, N.R., Mondal, S., Chattopadhyay, D. (2015). "Physical and electrochemical characterization of reduced graphene oxide/silver nanocomposites synthesized by adopting a green approach." *RSC Advances*, 5(32), 25357-25364.
- Salata, O.V. (2004). "Applications of nanoparticles in biology and medicine." *Journal of Nanobiotechnology*, 2(1), 1-6.
- Salazar, P., Fernandez, I., Rodríguez, M.C., Creus, A.H., Mora, J.L.G. "One-step green synthesis of silver nanoparticle-modified reduced graphene oxide nanocomposite for H₂O₂ sensing applications." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 855 (2019) 113638.
- Sarkar, C., Dolui, S.K. (2015). "Synthesis of copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite and its enhanced catalytic activity towards reduction of 4-nitrophenol." *RSC Advances*, 5(75), 60763-60769.
- Shaikh, A., Parida, S., Böhm, S. (2016). "One step eco-friendly synthesis of Ag-reduced graphene oxide nanocomposite by phytoreduction for sensitive nitrite determination." *RSC Advances*, 6(102), 100383-100391.
- Singh, R., Ullah, S., Rao, N., Singh, M., Patra, I., Darko, D.A., Vijayan, V. (2022). "Synthesis of three-

- dimensional reduced-graphene oxide from graphene oxide." *Journal of Nanomaterials*, 2022, 1-18.
- Soleymani, A.R., Rafigh, S.M., Hekmati, M. (2020). "Green synthesis of RGO/Ag: As evidence for the production of uniform mono-dispersed nanospheres using microfluidization." *Applied Surface Science*, 518, 146264.
- Sondi, I., Sondi, B.S. (2004). "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria." *Journal of Colloid and Interface Science* 275, 177-182.
- Song, J., Yang, X., Jacobson, O., Lin, L., Huang, P., Niu, G., Chen, X. (2015). "Sequential drug release and enhanced photothermal and photo acoustic effect of hybrid reduced graphene oxide-loaded ultra small gold nanorod vesicles for cancer therapy." *ACS nano*, 9(9), 9199-9209.
- Su, Y., Zhang, W., Lan, J., Sui, G., Zhang, H., & Yang, X. (2020). "Flexible reduced graphene oxide/polyacrylonitrile dielectric nanocomposite films for high-temperature electronics applications." *ACS Applied Nano Materials*, 3(7), 7005-7015.
- Tian Y, Wang F, Liu Y, Pang F, Zhang X. (2014). "Green synthesis of silver nanoparticles on nitrogen-doped graphene for hydrogen peroxide detection." *Electrochimica Acta*, 146, 646-653.
- Tsugawa, T., Hatakeyama, K., Matsuda, J., Koinuma, M., Ida, S. (2021). "Synthesis of oxygen functional group-controlled monolayer graphene oxide." *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 94(9), 2195-2201.
- Turunc, E. "One-pot Green Synthesis of Palladium Doped Reduced Graphene Oxide Composite For Electrochemical Determination of Hydrogen Peroxide." *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* 25 (2021) 550-555.
- Turunc, E., Binzet, R., Gumus, I., Binzet, G., Arslan, H. (2017). "Green synthesis of silver and palladium nanoparticles using *Lithodora hispidula* (Sm.) Griseb. (Boraginaceae) and application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide." *Materials Chemistry and Physics*, 202, 310-319.
- Turunc, E., Kahraman, O., Binzet, R. (2021). "Green synthesis of silver nanoparticles using polen extract: Characterization, assessment of their electrochemical and antioxidant activities." *Analytical Biochemistry*, 621, 114123.

- Veal, E.A., Day, A.M., Morgan, B.A. (2007). "Hydrogen peroxide sensing and signaling." *Molecular Cell*, 26(1), 1-14.
- Veisi, H., Kavian, M., Hekmati, M., Hemmati, S. (2019). "Biosynthesis of the silver nanoparticles on the graphene oxide's surface using *Pistacia atlantica* leaves extract and its antibacterial activity against some human pathogens." *Polyhedron*, 161, 338-345.
- Vukic, M.D., Vukovic, N.L., Djelic, G.T., Popovic, S.L., Zaric, M.M., Baskic, D.D., Kacaniova, M.M. (2017). "Antibacterial and cytotoxic activities of naphthoquinone pigments from *Onosma visianii* Clem." *EXCLI Journal*, 16, 73-88.
- Wang, M., Ma, J., Guan, X., Peng, W., Fan, X., Zhang, G., Li, Y. (2019). "A novel H₂O₂ electrochemical sensor based on NiCo₂S₄ functionalized reduced graphene oxide." *Journal of Alloys and Compounds*, 784, 827-833.
- Wu, Z.L., Li, C.K., Yu, J.G., Chen, X.Q. (2017). "MnO₂/reduced grapheneoxide nanoribbons: facile hydrothermal preparation and their application in amperometric detection of hydrogenperoxide." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 544-552.
- Xu, F., Deng, M., Li, G., Chen, S., Wang, L. (2013). "Electrochemical behavior of cuprous oxide-reduced graphene oxide nanocomposites and their application in nonenzymatic hydrogen peroxide sensing." *Electrochimica Acta*, 88, 59-65.
- Yazıcı, M., Tiye, İ., Ersoy, M.S., Alma, M.H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Yıldız, K. (2016). "Modifiye hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezi ve karakterizasyonu." *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology* 4(2) 41-48.
- Ye, Y., Kong, T., Yu, X., Wu, Y., Zhang, K., Wang, X. (2012). "Enhanced nonenzymatic hydrogen peroxide sensing with reduced graphene oxide/ferroferric oxide nanocomposites." *Talanta*, 89, 417-421.
- Yücel, G., Erken, K. (2022). "Kurakçıl peyzaj uygulamaları için bir tür; Onosmaarmena DC.'nın üretimi, ex-situ korunması ve süs bitkisi özellikleri." *Ormancılık Araştırma Dergisi*, 9(2), 28-41.
- Zhang, J., Xu, Y., Liu, Z., Yang, W., Li, J. (2015). "A highly conductive porous graphene electrode prepared via *in situ* reduction of graphene oxide using Cu nanoparticles for the fabrication of

- high performance supercapacitors." RSC Advances, 5, 54275.
- Zhang, L., Li, Y., Zhang, L., Li, D.W., Karpuzov, D., Long, Y.T. (2011). "Electrocatalytic oxidation of NADH on graphene oxide and reduced graphene oxide modified screen-printed electrode." International Journal Electrochemical Science, 6(3), 819-829.
- Zhang, P., Wang, H., Zhang, X., Xu, W., Li, Y., Li, Q., Su, Z. (2015). "Graphene film doped with silver nanoparticles: self-assembly formation, structural characterizations, antibacterial ability, and biocompatibility." Biomaterials Science, 3(6), 852-860.
- Zhang, Y., Duan, Y., Shao, Z., Chen, C., Yang, M., Lu, G., Liao, X. (2019). "Amperometric hydrogen peroxide sensor using a glassy carbon electrode modified with a nanocomposite prepared from ferumoxytol and reduced graphene oxide decorated with platinum nanoparticles." Microchimica Acta, 186, 1-9.
- Zhang, Y., Wang, Z., Ji, Y., Liu, S., Zhang, T. (2015). "Synthesis of Ag nanoparticle-carbon nanotube-reduced graphene oxide hybrids for highly sensitive non-enzymatic hydrogen peroxide detection." RSC Advances, 5(49), 39037-39041.
- Zhao, B., Liu, Z., Fu, W., Yang, H. (2013). "Construction of 3D electrochemically reduced graphene oxide-silver nanocomposite film and application as nonenzymatic hydrogen peroxide sensor." Electrochemistry Communications, 27, 1-4.
- Zhao, F., Zeng, J., Arnob, M.M.P., Sun, P., Qi, J., Motwani, P., Shih, W.C. (2014). "Monolithic NPG nanoparticles with large surface area, tunable plasmonics, and high-density internal hot-spots." Nanoscale, 6(14), 8199-8207.
- Zheng, L., Ye, D., Xiong, L., Xu, J., Tao, K., Zou, Z., Xia, J. (2013). "Preparation of cobalt-tetraphenylporphyrin/reduced graphene oxide nanocomposite and its application on hydrogen peroxide biosensor." Analytica Chimica Acta, 768, 69-75.
- Zheng, Y., Wang, A., Cai, W., Wang, Z., Peng, F., Liu, Z., Fu, L. (2016). "Hydrothermal preparation of reduced graphene oxide-silver nanocomposite using *Plectranthus amboinicus* leaf extract and its electrochemical performance." Enzyme and Microbial Technology, 95, 112-117.

