

**KARBON BAZLI KATKILI MODİFİYE
ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF
CARBON-BASED DOPED MODIFIED ELECTRODES**

MUSTAFA KENAN YURTÇU

PROF. DR. FİLİZ KURALAY

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024

Eşim Kübra

ve

sevgili kızım Zeynep Ahsen'e...



ÖZET

KARBON BAZLI KATKILI MODİFİYE ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Mustafa Kenan YURTÇU

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz KURALAY

Eylül 2024, 70 sayfa

Elektrokimya farklı uygulama alanlarına hizmet eden önemli disiplinlerden biridir. Bu disiplin yükseltgenme ve indirgenmeye dayalı redoks tepkimelerini temel alarak; kalitatif ve kantitatif tayin amaçlı çalışmalarda, enerji uygulamalarında ve korozyon çalışmaları gibi alanlarda sağlamış olduğu avantajlar nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Elektrokimyasal çalışmalar, temel olarak çalışma adı verilen bir elektrot vasıtası ile gerçekleştirilir. Bu aşamada seçilen yöntemlere göre kullanılan diğer elektrotlar da sisteme katkı sunar. Çalışma elektrodunun modifikasyonu performansın iyileştirilebilmesi adına en önemli basamaklardan biridir. Özellikle nanoteknoloji temelli malzemeler sayesinde modifiye elektrotlar, yalın (modifikasyon içermeyen) elektrot substratlarına göre oldukça avantajlı konuma gelmiştir. Bu bilgiler temel alınarak, bu tez çalışmasında grafit elektrotlar karbon temelli yapılar ile modifiye edilmiş ve devamında oluşturulan modifiye elektrotlara metal temelli yapılar katkılanarak nihai elektrotların elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Ayrıca bu elektrotlar ile elektroanalitik çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, ilk aşamada; kalem grafit elektrotlar (PGE'ler) asetilen siyahı (AB) ile modifiye edilmiş, daha sonra bu elektrotlara politriptofan kaplanmıştır. Kaplı elektrotlara devamında altın (Au), bakır (Cu) ve Au-Cu metal tuzları kullanılarak

elektrokimyasal yöntemler ile metal temelli yapıların depozisyonu yapılmıştır. Ayrıca sadece polimer modifiye elektrotlar da hazırlanmıştır. Oluşturulan elektrotların hidrazin ve folik asit için cevapları incelenmiştir. Modifiye elektrotların morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi (SEM), elementel kompozisyonları ise enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile incelenmiştir. Diğer bir karakterizasyon çalışması ise elektrokimyasal yöntemleri içermekte olup, bu amaçla dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisinden (EIS) faydalanılmıştır. Yalın elektrodun özelliklerini daha da iyileştirmek amacıyla kullanılan karbon bazlı yapıların ve bu yapılara yapılan metal temelli katkılarının elektrokimyasal özellikleri iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal temelli yapı, elektrokimya, elektrokimyasal modifikasyon.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CARBON-BASED DOPED MODIFIED ELECTRODES

Mustafa Kenan YURTÇU

Master of Science, Department of CHEMISTRY

Supervisor: Prof. Dr. Filiz KURALAY

September 2024, 70 pages

Electrochemistry is one of the important disciplines serving different application areas. This discipline, which is based on redox reactions related to oxidation and reduction, is frequently preferred due to the advantages it provides in areas such as qualitative and quantitative determination studies, energy applications and corrosion studies. Electrochemical studies are basically performed through an electrode called working. At this stage, other electrodes used according to the chosen method also contribute to the system. Modification of the working electrode is one of the most important steps to improve performance. Based on this information, in this thesis study, graphite electrodes were modified with carbon-based structures and the electrochemical behaviors of the final electrodes were examined by adding metal-based structures to the modified electrodes. Additionally, electroanalytical studies were carried out with these electrodes. In this context, in the first stage; pencil graphite electrodes (PGEs) were modified with acetylene black (AB), then polytryptophan was coated on these electrodes. Subsequently, metal-based structures were deposited on the coated electrodes by electrochemical methods using gold (Au), copper (Cu) and Au-Cu metal salts. Additionally, only polymer modified electrodes were also prepared. The responses of the created electrodes for hydrazine and

folic acid were examined. The morphologies of the modified electrodes were examined by scanning electron microscopy (SEM), and their elemental compositions were examined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Another characterization study included electrochemical methods, and cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used for this purpose. It has been determined that the carbon-based structures used to further improve the properties of the bare electrode and the metal-based doping made to these structures improve the electrochemical properties.

Keywords: Metal-based structure, electrochemistry, electrochemical modification.

TEŞEKKÜR

Kıymetli danışmanlığı, yol göstericiliği ve yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca tüm yardımları için danışmanım Prof. Dr. Filiz Kuralay'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Grup arkadaşım doktora öğrencisi Arş. Gör. Mustafa Ali Güngör'e tez çalışmalarına olan destekleri için çok teşekkür ederim. Grup arkadaşlarım Çağan Tomur, Dr. Vildan Şanko, Arş. Gör. Elif Öztürk ve Hilmi Kaan Kaya'ya da tüm destekleri için teşekkür ederim.

Bana her koşulda destek olan, engin sabrı ve özverisi için hayat arkadaşım eşim Kübra'ya, sevgili kızım Zeynep Ahsen'e, anneme, babama, kardeşlerime ve haklarını ödeyemeyeceğim diğer aile üyelerime ve akrabalarımın teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarında kullanılan bazı sarf malzemelerinin teminindeki maddi destek için tez danışmanım Prof. Dr. Filiz Kuralay'a sağlanan TÜBA Asosiye üye desteğine teşekkürlerimi sunarım.

Harran Üniversitesi Bilgi İşlem Daire Başkanı Öğr. Gör. Mehmet Bakır Bütün'e, Harran Üniversitesi yöneticilerine ve çalışanlarına teşekkür ederim.

SEM/EDX analizlerinde yardımcı olan Gazi Üniversitesi Temel ve Mühendislik Bilimleri Merkez Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (GÜTMAM) teşekkür ederim.

Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü'nün değerli hocalarına ve çalışanlarına ve Hacettepe ailesine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Elektrokimya	4
2.1.1. Elektrokimyanın Kullanım Alanları.....	5
2.1.2. Elektrokimyasal Yöntemler.....	6
2.1.2.1. Voltametrik Yöntemler	7
2.1.2.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	7
2.1.2.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV).....	8
2.1.2.2. Amperometri	8
2.1.2.2.1. Kronoamperometri	8
2.1.2.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	9
2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon (Elektropolimerizasyon).....	10
2.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon	11
2.4. Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri	12
2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	12
2.4.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX).....	13
2.5. Nanoteknoloji ve Uygulamaları	14
2.6. Hidrazin: Temel Özellikleri ve Kullanım Alanları	19
2.7. Folik Asit: Temel Özellikleri ve Kullanım Alanları	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
3.1. Deneysel Süreçlerde Kullanılan Cihazlar, Sarf Malzemeler ve Kimyasallar	22

3.2. Deneysel Süreçlerde Kullanılan Yazılımlar	23
3.3. Hazırlanan Elektrotların Görüntülenmesi ve Elementel Yapının Tespitinde Kullanılan Cihazlar	23
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon ve Elektroanalitik Uygulamalar: Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonları ve Kullanım Potansiyellerinin Araştırılması	23
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	26
4.1. Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları	27
4.2. Hazırlanan Modifiye Elektrotların Morfolojik ve Elementel Dağılım Karakterizasyonları	41
4.3. Modifiye Elektrotlar ile Elektroanalitik Uygulamalar.....	48
5. YORUM	54
6. KAYNAKLAR	56
EKLER	69
EK 1 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	69
ÖZGEÇMİŞ	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Tez sırasında deneysel süreçlerde elde edilmiş olan Au kaplamaya yönelik bir kronoamperometrik eğri.	9
Şekil 2.2. Tez sırasında deneysel süreçlerde elde edilmiş olan bir elektrokimyasal polimerizasyon eğrisi (Dönüşümlü voltametri kullanılmıştır.).	11
Şekil 2.3. Deneysel süreçlerde farklı döngü sayılarında elde edilen polimerik yapı kaplı elektrotların elektrokimyasal davranışlarının kıyaslandığı dönüşümlü voltamogramlar.	12
Şekil 2.4. Tez sırasında deneysel süreçlerde elde edilmiş olan Au-Cu metal temelli yapı kaplı polimer/asetilen siyahı modifiye grafit yüzeye ait SEM görüntüsü (büyütme: 5.00k).	13
Şekil 2.5. Nanoteknoloji ve uygulamaları.	14
Şekil 2.6. Hidrazinin kullanım alanlarını özetleyen şekilsel gösterim [79-83].	20
Şekil 3.1. Modifiye elektrotların hazırlanmasına örnek bir şematik gösterim.	25
Şekil 4.1. Badem kabuğundan hazırlanan karbon malzeme ile modifiye edilen elektrotların ve yalın elektrodun 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl içeren elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranışları ($n=3$).	28
Şekil 4.2. Badem kabuğundan hazırlanan karbon malzeme ile modifiye edilen elektrotların ve yalın elektrodun 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl içeren elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranışları (Her modifikasyon için iki tekrar yer almaktadır.).	29
Şekil 4.3. PGE kullanılarak elde edilen L-triptofana ait elektrokimyasal polimerizasyon eğrisi (Döngü sayısı:10, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹).	31
Şekil 4.4. AB/PGE kullanılarak elde edilen L-triptofana ait elektrokimyasal polimerizasyon eğrisi (Döngü sayısı:10, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹).	31
Şekil 4.5. A) Yalın elektroda (a), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (b), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 30 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (c) ve 0,1 mM L-triptofan	

kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (d) ait redoks probu içeren 0,1 M KCl çözeltisinde alınan voltamogramlar. B) Modifiye elektrotlarda redoks probu için elde edilen yükseltgenme pik akım değerleri (n=3).....	33
Şekil 4.6. A) Yalın elektroda (a), 10 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (b), 1 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (c), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (d) ve 0,1 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda ait redoks probu içeren 0,1 M KCl çözeltisinde alınan voltamogramlar. B) Modifiye elektrotlarda redoks probu için elde edilen yükseltgenme pik akım değerleri (n=3).....	34
Şekil 4.7. A) Yalın elektroda (a), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 30 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (b), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 20 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (c), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (d) ve 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 5 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda ait redoks probu içeren 0,1 M KCl çözeltisinde alınan voltamogramlar. B) Döngü sayılarının redoks çiftinin yükseltgenme pik akımına etkisi (n=3).....	35
Şekil 4.8. A) Au biriktirme koşullarına göre elde edilen elektrotların dönüşümlü voltamogramları, B) Au biriktirme koşullarının redoks çiftinin yükseltgenme pik akımına etkisi (n=3).	37
Şekil 4.9. A) Cu biriktirme koşullarına göre elde edilen elektrotların dönüşümlü voltamogramları, B) Cu biriktirme koşullarının redoks probunun yükseltgenme pik akımına etkisi (n=3).	38
Şekil 4.10. A) Farklı modifikasyonlar sonucunda elde edilen katkılı elektrotların 5,0 mM $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl içeren elektrolit ortamındaki dönüşümlü voltamogramları, B) Redoks probuna bağlı olarak elde edilen yükseltgenme-indirgenme pik akım değerleri (n=3).	39

Şekil 4.11. A) Farklı modifikasyonlar sonucunda elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumları, B) 3 farklı deneyden elde edilen ortalama R_{ct} değerleri ve eşdeğer devre ($n=3$).....	41
Şekil 4.12. Yalın elektroda ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (büyütme: 5.00k, 10.0k ve 20.0k).	42
Şekil 4.13. AB/PGE'ye ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (büyütme: 1.00k, 5.00k, 10.0k ve 50.0k).	43
Şekil 4.14. 20 döngü ve 10 döngüde kalem grafit üzerine kaplanan polimere ait SEM görüntüleri (büyütme: 5.00k).	44
Şekil 4.15. -0,3 V'ta 300 sn kronoamperometri ile hazırlanan Au-Cu/polimer/AB/PGE'ye ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (büyütme: 1.00k, 5.00k, 10.0k ve 20.0k).	44
Şekil 4.16. -0,7 V'ta 300 sn kronoamperometri ile hazırlanan Au-Cu/polimer/AB/PGE'ye ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (büyütme: 5.00k, 10.0k ve 20.0k).	45
Şekil 4.17. -0,3 V'ta 300 sn kronoamperometri ile hazırlanan Au/polimer/AB/PGE'ye ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (büyütme: 5.00k, 10.0k ve 20.0k). ..	45
Şekil 4.18. Au-Cu/polimer/AB/PGE'ye ait EDX spektrumu ve haritalama sonuçları (-0,3 V sabit gerilimde hazırlanmıştır.).	46
Şekil 4.19. Au-Cu/polimer/AB/PGE'ye ait tanecikli yapılardan alınan nokta (point) EDX spektrumu.	47
Şekil 4.20. Au/polimer/AB/PGE'ye ait EDX spektrumu ve haritalama sonuçları (-0,3 V sabit gerilimde hazırlanmıştır.).	47
Şekil 4.21. Polimer/PGE'ye ait EDX spektrumu.	48
Şekil 4.22. pH 7,0 fosfat tamponunda hazırlanan 1 mM hidrazin varlığında tez kapsamında geliştirilmiş olan farklı modifikasyonlara sahip elektrotların dönüşümlü voltametrik davranışları.	49

Şekil 4.23. 1 mM hidrazin varlığında tez kapsamında geliştirilmiş olan farklı modifikasyonlara sahip elektrotların dönüşümlü voltametri ile elde edilen A) yükseltgenme pik akımları, B) pik potansiyelleri (n=3).	49
Şekil 4.24. A) Farklı pH değerleri için Au-Cu/polimer/AB/PGE'ye ait CV davranışı, B) Yükseltgenme pik akım değerleri (n=3).	50
Şekil 4.25. A) Modifiye elektrodun farklı tarama hızlarındaki 1 mM hidrazindeki davranışları, B) Farklı tarama hızlarına karşılık akım grafiği, C) Farklı tarama hızlarının kareköküne karşılık akım grafiği (n=3).	51
Şekil 4.26. A) Amperometrik cevap eğrisi, B) Kalibrasyon grafiği (n=3).	52
Şekil 4.27. pH 7,0 fosfat tamponunda hazırlanan 10 µM folik asit varlığında Au-Cu/Polimer/AB/PGE ve yalın elektrodun diferansiyel puls voltamogramları.	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Modifiye elektrotlar için elde edilen anodik ve katodik pik gerilim değerlerine ait fark (ΔE).....	41
---	----



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

nm	Nanometre
sn	Saniye
dk	Dakika
mL	Mililitre

Kısaltmalar

AB	Asetilen Siyahı
PGE	Kalem Grafit Elektrot
CV	Dönüşümlü Voltametri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
DMF	Dimetilformamid
LOD	Tespit Sınırı

1. GİRİŞ

Elektrokimya, maddenin yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerine yönelik olarak özelliklerini inceleyen bir disiplindir. Bu disiplinin doğası gereği incelenecek olan tür veya ele alınacak malzeme elektrokimyasal özelliklere sahip olmalı veya başka araçlar yardımıyla (redoks probu veya işaretleyiciler gibi) belirli elektrokimyasal özellikler takip edilebilmelidir. Kimyanın bir alt dalı olan bu disiplinde iletken bir elektrot materyali ve yine iletken bir iyonik tür arayüzeyinde gerçekleşen tepkimeler incelenmektedir. İyonik tür elektrolit olarak da adlandırılmakta olup elektrokimyasal süreçlerde elektrik ve kimyasal enerji arasındaki değişim takip edilir [1-3]. Elektrot materyalleri, elektrokimyasal süreçlerin en önemli elemanlarından ve özellikle çalışma elektrodu olarak görev yapan elektrodun özelliklerinin artırılması veya iyileştirilmesi elektrokimyasal uygulamaların en önemli gerekliliklerinden biri olmuştur. Çalışma elektrodu olarak tercih edilen substratlar arasında metalik elektrotlar (altın (Au), platin (Pt), gümüş (Ag) vb.), yarı iletken elektrotlar (kalay dioksit (SnO_2), titanyum dioksit (TiO_2) vb.) veya karbon temelli (grafit, perde baskılı vb.) elektrotlar sayılabilir. Bu tür elektrotların kullanıldığı çok farklı elektrokimyasal uygulama söz konusudur [4-6]. Nano ve mikro teknolojik yaklaşımlardaki ilerlemeler elektrotların özelliklerinde de avantajlar sağlamış ve modifikasyon aşamalarında da yalın (çıplak) elektrotlara fonksiyonellik, iletkenlik, sağlamlık ve kararlılık getirmiştir. Bu nedenle elektrokimya, interdisipliner bir çalışma konusu haline gelmiş olup malzeme biliminden temel bilimlere kadar oldukça geniş spektrumda farklı disiplinlere uygulanabilen bir alt bilim dalı olmuştur. Bu bağlamda, farklı elektrotların tasarımı ve modifikasyonu çeşitli alanlardan bilim insanlarının bir araya getirmiştir ve özellikle yeni nesil, fonksiyonel malzemeler ile modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, hazırlanan bu elektrotların karakterizasyonu ve uygulamaları sıklıkla çalışılan alanlardan biri olarak önümüze çıkmıştır. Elektrokimyanın birçok faydalı uygulama alanına hizmet ettiği görülmektedir. Bu alanlar arasında; elektronalitik uygulamalar, enerji uygulamaları, gıda ve çevre kontrolü, korozyon, biyomedikal sektör gibi alanlar sayılabilir [5, 7-10]. Klasik elektrokimya denilince akla ilk gelen ise kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren pillerdir. Devamında ortaya konulan analitik çalışmalarda ise uzun süreli ve ekipman gerekliliği fazla olan yöntemlere göre pratik ve hassas tayin platformları geliştirilmiştir.

Tüm dünya ülkelerinin gereksinimi olan temiz enerji anlamında da son yıllardaki kaçınılmaz gelişmeler elektrokimyanın önemini vurgulamaktadır.

Elektrokimyanın en önemli uygulama alanlarından biri olan elektroanalitik çalışmalar, ilgilenilen tür veya türlerin kalitatif (nitel) ve kantitatif (nicel) tayinin gerçekleştirilmesini sağlar. Bir başka deyişle analitin miktar tayinine ve analitlerin birbirinden ayrılarak tayinine olanak verir [8, 11, 12]. Elektroanalitik yöntemlerin avantajları arasında; yüksek hassasiyet, hızlı, pratik ve düşük maliyetli analiz sayılabilir. Ayrıca, uygun yüzey modifikasyonları ile iyi seçicilik de bu avantajlar arasına eklenebilir. Sonuç olarak bu aşamada da uygun elektrot modifikasyonlarının önemi ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, bu tez çalışmaları kapsamında fonksiyonel ve yenilikçi modifiye elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Ek olarak, elektrokimyasal özellik taşıyan önemli kimyasal türlerin davranışlarının incelenmesi de elektroanalitik ve enerji gibi önemli uygulama alanları açısından kıymetlidir.

Modifiye elektrotlar, elektrokimyanın biriktirme, kataliz, biyomedikal uygulama, enerji ve korozyon gibi uygulamalarda yoğun bir şekilde tercih edilmesinin en önemli sebeplerindendir. Modifiye elektrotlar elektrokimyasal cevapları ve analitik performansı iyileştirirken kararlılık gibi fiziksel özelliklere de katkı sunmaktadır. Bu elektrotların elektrokimyasal davranışları yanında yüzey karakterizasyonları yani ilgili yapıların hangi morfoloji veya fonksiyonel özelliklerde oluşturulduğunun takibi de önem arz etmektedir. Ayrıca tekrarlanabilir cevapların alınması da ayrı bir parametredir. Ayrıca bu durumun tespiti yüzey görüntüleme yöntemleri ile de yapılabilir. Temel bilimler ve malzeme bilimleri gibi disiplinler arası çalışmaların ivmelendiği ve etkin sentez ürünlerinin ortaya çıkarıldığı ele alındığında, nano ve mikro yapıdaki farklı malzemeler kullanılarak oluşturulan elektrot dizaynları, bu elektrotların karakterizasyonları ve uygulamaları dikkat çekmektedir [13, 14]. Literatürde karbon temelli malzemeler, polimerik yapılar, metal/metal oksit yapılar, iki boyutlu-yapılar ve kompozit malzemelerin elektrot modifikasyonlarında kullanıldığı görülmektedir. Bu modifikasyonların avantajları ve faydalarını gösteren güncel çalışmalarda elektrokimyasal uygulamaların yenilikçi yaklaşımları vurgulanmaktadır [15-19].

Bu tez çalışması ile karbon temelli modifiye elektrotlar hazırlanarak karakterize edilmiştir. Karbon temelli elektrotların hem elektrokimyasal davranışlarının iyileştirilmesi hem de bu karbon temelli yapıların bir destek malzemesi olarak kullanım potansiyelinin araştırılması adına üzerlerine metal temelli biriktirilme gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan her tür elektrot grubu elektrokimyasal yöntemlerden dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca geliştirilen elektrotların elektroanalitik çalışmalar için kullanım potansiyeli de incelenmiştir. Bu potansiyelin araştırılması adına modifiye elektrotların hidrazin tayininde kullanımı araştırılmıştır. Ayrıca folik asit ile de çalışmalar yapılmıştır. Tez çalışmalarında kullanılan kalem grafit elektrotlar (PGE'ler) atılabilir, tek kullanımlık ve ekonomik oluşları nedeniyle literatürde de tercih edilen elektrot çeşitleri arasındadır. Tez kapsamında hazırlanan elektrotlar ise asetilen siyahı (AB) ile modifiye kalem grafit elektrot (AB/PGE), politriptofan kaplı PGE (poli-L-triptofan/PGE), politriptofan kaplı AB/PGE (poli-L-triptofan/AB/PGE), altın biriktirilmiş polimer/AB/PGE (Au/poli-L-triptofan/AB/PGE), bakır biriktirilmiş polimer/AB/PGE (Cu/poli-L-triptofan/AB/PGE) ve Au-Cu biriktirilmiş polimer/AB/PGE (Au-Cu/poli-L-triptofan/AB/PGE)'dir. Hazırlanan bu modifiye elektrotların elektrokimyasal yöntemler haricinde de karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile elementel kompozisyonları ise enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda yalın elektrodun özelliklerinin karbon bazlı yapılar ve bu yapılara yapılan metal temelli katkılar dahilinde iyileştiği görülmüştür. Tez kapsamında hazırlanan: AB/PGE, polimer/PGE, polimer/AB/PGE, Au/polimer/AB/PGE, Cu/polimer/AB/PGE ve Au-Cu/polimer/AB/PGE tasarımlarına ise literatürde rastlanmamıştır. Bu husus da ortaya konulan modifiye elektrotların özgünlüğünü ortaya koymaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektrokimya

Analitik kimya, fizikokimya gibi disiplinlerin temel olarak ele alındığı bir alt disiplin olan elektrokimya, günümüz dünyasının en önemli ihtiyaçlarından olan elektrik enerjisi ile kimyasal değişim arasındaki korelasyonu inceleyen, kritik öneme sahip bir bilim dalıdır. “Elektrik” ve “kimya” kelimelerinden türemiş olan elektrokimya, bu sebeple interdisipliner bir çalışma konusu haline gelmiş olup geniş bir spektrumda farklı disiplinlere uygulanabilmektedir. Elektrokimya genel olarak redoks tepkimeleri adı verilen yükseltgenme ve indirgenme tipi tepkimeleri ele alır. Bu tip tepkimeler elektron alışverişine dayalıdır. Elektrokimyasal tepkime sonucunda incelenen türün elektrik yükü elektron aktarımına bağlı olarak değişmektedir [1-3, 20, 21].

Elektrokimyasal çalışmalar, elektrokimyasal hücre adı verilen bir sistemde gerçekleştirilmekte olup bu hücrenin içerisinde iyonik bir iletken olan elektrolit ve redoks tepkimelerinin olduğu elektrotlar bulunur. Kullanılan elektrot sistemleri ikili ve üçlü elektrot sistemleridir ve bu sistemler tercih edilen elektrokimyasal yöntemlere göre elektrokimyasal hücrede yerini alır. İkili elektrot sistemi çalışma elektrodu ve referans elektrottan oluşur. Çalışma elektrodunun bir diğer ismi indikatör elektrottur, referans elektrodun ise karşılaştırma elektrodudur. Üçlü elektrot sisteminde bu elektrotlara karşı elektrot da dahil edilir. Karşıt elektrodun diğer bir ismi de yardımcı elektrottur. Bu üç çeşit elektrottan çalışma elektrodunda potansiyel (gerilim) kontrol edilir, akım ölçülür. İncelenen tür ile alakalı tepkimenin gerçekleştiği çalışma elektrodu bu tepkimeler için uygun yüzeyi sağlar. Bu elektrodun potansiyeli referans elektroda karşı ölçülürken, akımın kontrol edildiği elektrot ise karşıt elektrottur. Karşıt elektrot ohmik direnç sebebiyle yüksek direnç varlığında sisteme dahil edilmiş olan bir elektrot çeşididir. Referans elektrodu ile çalışma elektrodu arasında uygulanan farklı potansiyellere karşılık gelen akım geçişi, karşıt elektrot ile çalışma elektrodu arasında ölçülmektedir. Yükseltgenmenin gerçekleştiği elektrot anot adını alırken, indirgenmenin gerçekleştiği elektrot katot adını alır [1-3]. Elektrokimyasal hücredeki bu elektrotlar, potansiyostat/galvanostat veya potansiyometre (Bir pH metre örnek olarak verilebilir.) cihazlarına kablolar aracılığı ile bağlanarak istenilen veya tercih edilen elektrokimyasal yöntem sayesinde farklı uygulamalara sebebiyet verir [22].

Üçlü elektrot sisteminin bağlı olduğu potansiyostat/galvanostat cihazı, uygulanan yönteme göre akım değeri, gerilim kontrolü, empedans ölçümü gibi ifadelerle ulaşmayı sağlar. Bu şekilde bilgisayar ortamında ilgili eğriler elde edilir. Bu sebeplerden dolayı, elektrokimyada temel amaç olarak elektroaktif türlere bağlı olarak redoks özellikleri, elektron mobilitesi, iletkenlik gibi bilgiler elde edebilmektir [23]. Elektrokimyasal hücreler ikiye ayrılır: Galvanik hücrede tepkime kendiliğinden gerçekleşir ve elektriksel enerji kimyasal tepkimeden oluşur. Elektrolitik hücrede elektrik enerjisi kimyasal tepkime için kullanılır ve tüketilir [1-3]. Bilinen klasik çalışma elektrodu çeşitleri olarak altın, gümüş (Ag), platin (Pt) gibi metal tipi elektrotlar, titanyum dioksit (TiO_2), rutenyum dioksit (RuO_2), kalay dioksit (SnO_2) gibi metal oksit tipi elektrotlar ve camsı karbon elektrot (GCE), karbon pasta elektrot (CPE) gibi karbon bazlı elektrotlar sayılabilir [4-6, 24-26]. Bu tip elektrotların her çalışma sırasında temizlenme gerekliliği, bu temizleme aşamalarının meşakkatli olması, her defasında aynı temiz yüzeyin elde edilememesi ve ayrıca bazıları için maliyetleri de ele alındığında gelişen teknoloji ile birlikte atılabilir veya esnek elektrot teknolojilerinin popüler yaklaşımlar içerisinde olduğu bilinmektedir. Baskılı elektrot teknolojisi ve grafit temelli elektrot materyalleri ise sıklıkla kullanılanlar arasında yerini almıştır [5, 27-29]. Özellikle grafit temelli elektrot malzemeleri ekonomik birer yüzey oluşları nedeniyle dikkat çekmektedir [30, 31]. Elektrokimyasal uygulama genelinde; referans elektrot olarak ise kullanılan elektrotlar arasında standart hidrojen elektrot (SHE), doymuş kalomel elektrot (SCE) veya gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot sıralanabilir. Karşıt elektrot olarak ise Pt tel, grafit çubuk gibi iletken türler kullanılabilir [1-3, 20].

2.1.1. Elektrokimyanın Kullanım Alanları

Elektrokimya, kimyasal reaksiyonlardan elektrik enerjisine dönüşümü ve elektrik enerjisinin kimyasal değişimleri nasıl tetiklediğini anlamamıza yarar. Bu önemli disiplinin birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Bu uygulama alanları; biyo(sensör), enerji, ayırma, korozyon, organik/anorganik sentez, depozisyon, kaplama, çevre, güvenlik kontrolü ve biyomedikal çalışmalardır. Bu kapsamda elektrokimya, elektroanaliz, biyoanaliz, yakıt hücreleri, piller, süperkapasitörler, gaz ayrımı, su arıtma/suyun saflaştırılması, korozyon koruması/önlenmesi, optoelektronik cihazlar, elektrot proseslerinin kinetiği ve mekanizmalarının anlaşılması ve elektrokimyasal karakterizasyon gibi amaçlarda faydalar sağlar [31-36].

Elektroanalitik yöntemler, analitik kimyada önemli bir yer tutar ve elektrokimyanın en etkili uygulamaları arasında gösterilebilir. Elektronalitik yöntemler nitel ve nicel tayin amacıyla kullanılabilir. Bu yöntemleri diğer yöntemlerden ayıran özellikler arasında iyi duyarlılık, kolay kullanım, seçicilik ve ekonomik olma gibi avantajlar bulunmaktadır. Analizde yalın elektrotların nanomalzeme gibi birçok avantajlara sahip yapılarla modifikasyonları kullanılan elektrotların özelliklerini artırmaktadır. Elektroanalitik çalışmalar haricinde enerji sektörüne yönelik araştırmalar ve uygulamalar da elektrokimyanın önemini ortaya çıkarmaktadır. Daha verimli sonuçlar alabilmek adına elektrokimyasal çalışmaların önemli basamaklarından biri çalışma elektrodunun seçimidir. Bu nedenle elektrot modifikasyon basamağı büyük bir rol oynamaktadır. Farklı malzemeler ile fonksiyonel ve etkin hale getirilen elektrotlar (modifiye elektrotlar) üstün özellikteki elektrokimyasal sistemlerin ortaya çıkarılmasına katkı sunmuştur. Bu elektrotların sahip oldukları ve kontrol edilebilir elektrokimyasal, fiziksel ve yüzey özellikleri sebebiyle oldukça dikkat çektikleri bilinmektedir ve modifiye elektrotlar çoğu elektrokimyasal araştırmanın temeli olmuştur. Özellikle nanoteknoloji sayesinde elde edilen yapılar bu bağlamda tercih edilen ve kullanılan malzeme gruplarındandır [30, 37-41].

2.1.2. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler veya teknikler; anot veya katotta tepkime gerçekleştirmek veya biriktirme yapmak amacıyla elektrolit ve elektrotlardan oluşan elektrokimyasal hücre devresinde elektron alışverişine işaret eden yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını kapsayan yöntemlerdir. Genel olarak elektrokimyasal yöntemler statik ve dinamik teknikler olarak iki gruba ayrılır. Statik teknik; akımın geçmediği ve sistemin potansiyelinin ölçüldüğü potansiyometriyi kapsamaktadır. Dinamik teknikler ise akımın geçtiği tekniklerdir. Bu teknikler kapsamında yer alan amperometri ve voltametri gerilim kontrolü bulunmaktadır. Akım kontrollü tekniklere ise akım kontrollü kulometri örnek verilebilir. Kulometri ayrıca gerilim kontrollü olarak da karşımıza çıkan tekniklerden biridir. Ek olarak tüm çözeltinin özellikleri ile ilgilenen iletkenlik ve elektrot-elektrolit arayüzeyinde alternatif akımın (AC) akışına karşı olan direncin ölçüldüğü elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) de elektrokimyasal teknikler arasındadır [2, 20, 42]. Bu tez çalışmaları kapsamında; voltametri, amperometri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisinden faydalanılmıştır.

2.1.2.1. Voltametrik Yöntemler

Üzerinde indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinin olduğu, iletken yapıya sahip olan çalışma elektroduna uygulanan potansiyele karşılık gelen elektrik akımının ölçüldüğü ve üçlü elektrot sisteminin kullanıldığı elektrokimyasal bir yöntem türüdür. Diğer bir deyişle, ortamın potansiyelini kontrol eden referans elektrot ile çalışma elektroduna uygulanan farklı değerlerdeki potansiyele bağlı olarak elektrik akımının ölçüldüğü elektrokimyasal yönteme verilen isimdir. Voltametri, üzerinde indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinin olduğu çalışma elektrodu, ortamın potansiyelini kontrol eden ve kendi potansiyeli sabit, sıcaklık değişimlerinden etkilenmeyen, tersinir yapıda bir referans elektrodu ve akımın geçmesini sağlayan, inert yapıda yani reaksiyon vermeyen, çalışma elektroduna göre daha fazla yüzey alanına sahip olan karşıt bir elektrotta gerçekleştirilir [1-3, 43].

2.1.2.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, uygulanan potansiyel taramanın ileri yönde ve devamında geri yönde gözlemlendiği ve incelenen türe, istenilen bilgiye bağlı olarak anodik akım ve/veya katodik piklerin elde edildiği bir voltametrik tekniktir. Karıştırılmayan bir çözelti ortamında belirli tarama hızlarında gerçekleştirilir. Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal polimerizasyon, karakterizasyon ve biriktirme gibi aşamalarda faydalar sağlar. Özellikle hazırlanan yeni nesil malzemeler ile modifiye edilmiş olan çalışma elektrotlarının karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri sıklıkla kullanılan tekniklerden biridir ve elektron transfer özellikleri, sistemin tersinirliği gibi konularda oldukça önemli bilgiler verir. Elektroaktif yüzey alanının tespitinde kullanılır. Farklı modifikasyonların birbirleri ile kıyaslanmasında da yardımcı olur. Bu aşamada genellikle redoks probu kullanılır. Elektrotlardaki kaplamaların farklı parametrelere bağlı olarak veya zamanla değişebilen özelliklerinin kontrolünde de kullanılabilir. Örneğin, farklı monomer derişimleri kullanılarak yapılan polimerizasyon çalışmalarında farklı iletkenlik özellikleri elde edilebilir. Ayrıca, elektrot ile ilgilenilen tür arasındaki elektron transfer kinetiği değişebilir. Bu bağlamda, dönüşümlü voltametrimin kullanımına gerek duyulur [2, 3, 44-46].

Dönüşümlü voltametrde olduğu gibi belirli bir yönde potansiyel taraması yapılan bir yöntem de lineer taramalı voltametri (LSV)'dir. Buradaki fark, taramanın tek bir yönde kalmasıdır. Bu esnada, elektroaktif tür içeren ortamda referans elektrodu ile çalışma elektrodu arasına doğrusal olarak ve artan gerilim uygulanır. Elektroaktif türe bağılı olarak da akım ölçülür [2, 47].

2.1.2.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

Elektroanalitik çalışmalar açısından önemli tekniklerden biri olan diferansiyel puls voltametrisi hassasiyet anlamında özellikle sensör uygulamaları için vazgeçilmez olmuştur. Eser miktarda madde tayini için uygun bir tekniktir. Ayrıca organik fonksiyonel grup tayininde de kullanılabilir. Bu teknikte, düzenli pulslar merdiven basamağı şeklinde üst üste uygulanarak sinyal elde edilir. Diferansiyel puls voltametrisi, akımın uygulanan puls öncesi ve sonrası ölçülmesi temeline dayanmaktadır [2, 3].

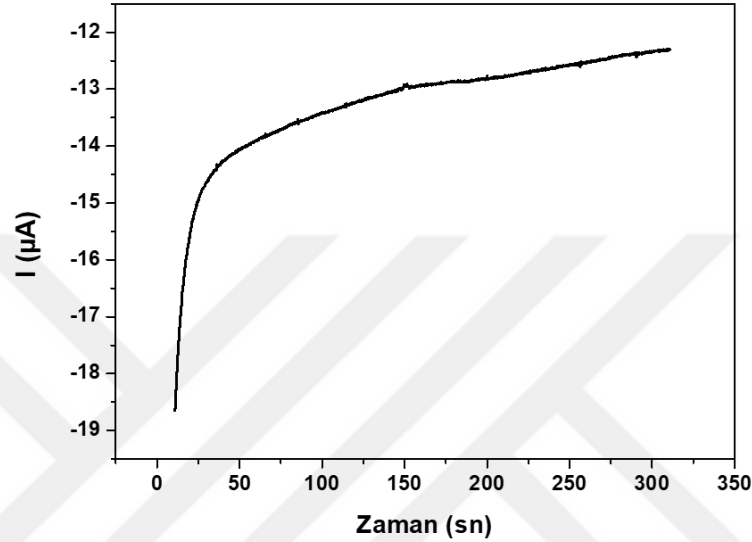
2.1.2.2. Amperometri

Hassas bir tayin yöntemi olan amperometri elektroanalitik çalışmalar için tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu yöntem, elektroaktif türün derişimine bağılı olarak sabit bir potansiyelde akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Bir başka deyişle akım yoğunluğu, elektroaktif türün derişiminin fonksiyonudur. Bu nedenle, amperometride tercih edilen ve belirlenen potansiyel önemli parametrelerden biridir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel ilgilenilen türe bağılı olarak yükseltgenme ve indirgenme potansiyeli olabilir ve ölçülen akım yükseltgenen veya indirgenen türün derişimine bağılıdır. Amperometride, potansiyel uygulandıktan sonra meydana gelen kararlı (durgun) durum (steady-state) akımı ölçülmektedir [1-3].

2.1.2.2.1. Kronoamperometri

Kronoamperometri kütle transferinin difüzyon ile gerçekleştiğı bir yöntem olup, bu yöntemde belirli bir süre boyunca çalışma elektroduna sabit bir potansiyel uygulanmaktadır. Sabit potansiyelde akım değışiminin ölçüldüğü kronoamperometride çalışma elektrodunun potansiyeli ani bir şekilde elektron aktarım hızının yüksek olduğu bir potansiyele değıştirilir. Bu sayede akım-zaman ilişkisi kararlı durumda tespit edilir. Bu teknik ile elektroanalitik çalışmalar ve elektrokimyasal biriktirme gibi çalışmalar

gerçekleştirilebilir. Kronoamperometri ile elektrotta adsorpsiyon olup olmadığı, elektrot tepkimesinin mekanizması gibi durumlar takip edilebilir [2, 3, 48]. Tez sırasında deneysel süreçlerde elde edilmiş bir kronoamperometri eğrisi Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Bu aşamada metal tuzu ile hazırlanan çözelti kullanılarak 300 saniye (sn) boyunca biriktirme gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1. Tez sırasında deneysel süreçlerde elde edilmiş olan Au kaplamaya yönelik bir kronoamperometrik eğri.

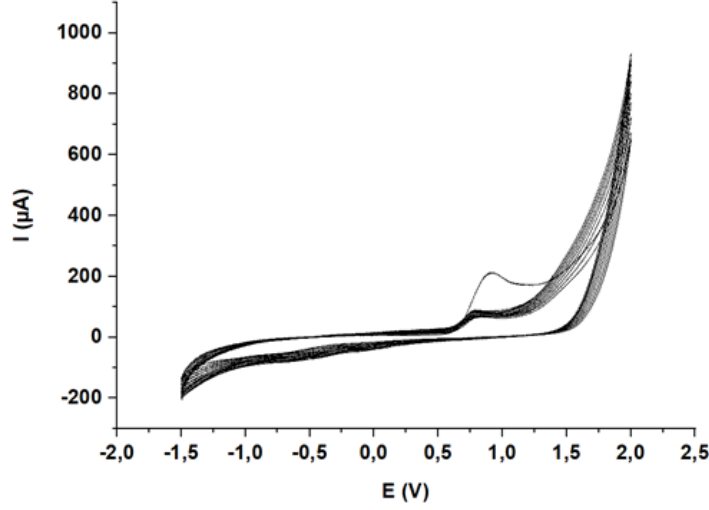
2.1.2.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrot-çözelti arayüzeyinde gerçekleşen tepkimeler neticesinde elektron transferine direncin tespit edilebildiği önemli ve popüler elektrokimyasal tekniklerden bir tanesidir. Bir doğru akım elektrik devresinde potansiyel, devreden geçen elektrik akımı ve ilgili elektronik malzemedeki direnç değerinin çarpılmasıyla bulunur. Bu devrede alternatif akımın devreye girmesiyle, aktif direnç ile reaktif direncin bileşimi olan empedans değeri kavramı ortaya çıkar. Alternatif akım devresi dahilinde, arayüzeydeki empedans (Z); belirli bir frekansta uygulanan potansiyelin açığa çıkan akıma göre bölünmesi/oranlanması ile ifade edilir. Elde edilen spektrumlar ile eşleştirilen devreler elektrokimyasal prosesler hakkında bilgi verir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi karakterizasyon amaçlı olarak ayrıca, korozyon çalışmaları ve özellikle son yıllarda sensör araştırmalarında tayin tekniği olarak

tercih edilen elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Ayrıca enerji uygulamalarında da kullanımı söz konusudur. Elektrokimyasal hücrelerde, özellikle modifiye elektrotlar için empedans değerinin düşük olması ideal olan durumdur. Bu durum, elektron mobilitesini ve elektriksel iletkenliği işaret etmektedir [49].

2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon (Elektropolimerizasyon)

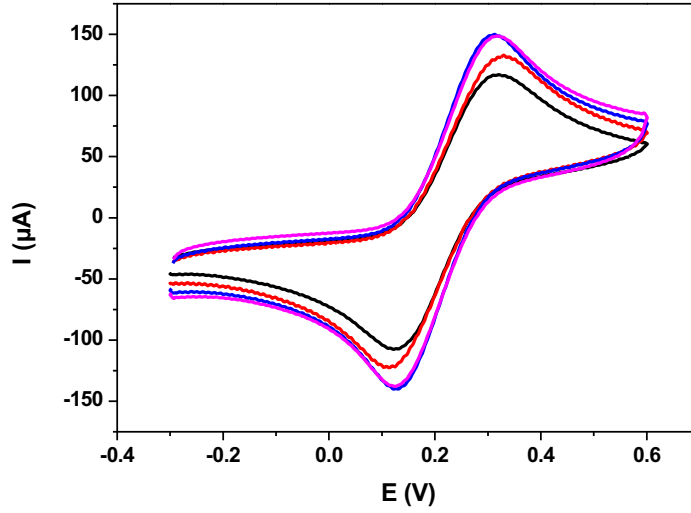
Redoks tepkimeleri yardımıyla çalışma elektrodu yüzeyinde elektroaktif monomerlerden faydalanarak polimerik film yapı üretilmesi için kullanılan faydalı bir elektrokimyasal uygulamadır. Elektrokimyasal polimerizasyon, monomer adı verilen küçük moleküllerin polimer adı verilen yapılara dönüşümü, yani monomerlerin zincir halinde tekrarlanarak polimer haline gelmesi şeklinde de tanımlanabilir. Özellikle iletken polimer yapıların oluşturulmasında sıklıkla tercih edilen tekniklerden bir tanesidir. Dönüşümlü voltametri, sabit gerilimde kaplama gibi yöntemler ile elektrokimyasal polimerizasyon çalışmaları gerçekleştirilebilir. Bu aşamada, farklı monomer derişimlerinde, sürelerde, yük miktarlarında, döngü sayılarında çalışılabilir ve bu parametreler kaplanan yüzeyin elektrokimyasal özelliklerinin, kalınlığının, morfolojisinin ve iletkenlik gibi durumlarının kontrolünde veya optimizasyonunda kullanılabilir. Elektrokimyasal polimerizasyon, monomer yapıyı içeren bir elektrolit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilir. Elektrokimyasal polimerizasyonun kullanıldığı ve fayda sağladığı çalışmalara elektroanaliz, sensör, pil, süperkapasitör ve korozyon çalışmaları örnek olarak verilebilir [50-52]. Aşağıda, tez deneyleri sırasında elde edilmiş olan ve dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiş olan bir elektrokimyasal polimerizasyon eğrisi gösterilmektedir (Şekil 2.2). Bu polimerizasyon 0,5 mM triptofan varlığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2. Tez sırasında deneysel süreçlerde elde edilmiş olan bir elektrokimyasal polimerizasyon eğrisi (Dönüşümlü voltametri kullanılmıştır.).

2.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Karakterizasyon, kimya bilim dalında element, bileşik ve farklı kimyasalların bir araya getirilerek oluşturduğu yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamamıza yarayan bir işlemdir. Karakterizasyon çalışmaları elektrokimyasal çalışmalarda da önemli bir yer tutar. Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal teknikler karakterizasyon amaçlı olarak elektron transfer mekanizması, hızı, tersinirlik, yük transfer direnci gibi durumların anlaşılmasında tercih edilen yöntemler arasındadır. Ayrıca diferansiyel puls voltametrisi, lineer tarama voltametrisi gibi tekniklerinden de elektrokimyasal karakterizasyon amaçlı faydalanabildiği görülmektedir. Bu çalışmalar sırasında farklı yapıların da birbiri ile kıyaslanmasında karakterizasyon aşamalarından faydalanılabilmektedir [31, 37]. Deneysel süreçlerde farklı döngü sayılarında elde edilen polimerik yapı kaplı elektrotların elektrokimyasal davranışlarının kıyaslandığı dönüşümlü voltamogramlar elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarına örnek olması açısından Şekil 2.3'te sunulmaktadır.



Şekil 2.3. Deneysel süreçlerde farklı döngü sayılarında elde edilen polimerik yapı kaplı elektrotların elektrokimyasal davranışlarının kıyaslandığı dönüşümlü voltamogramlar.

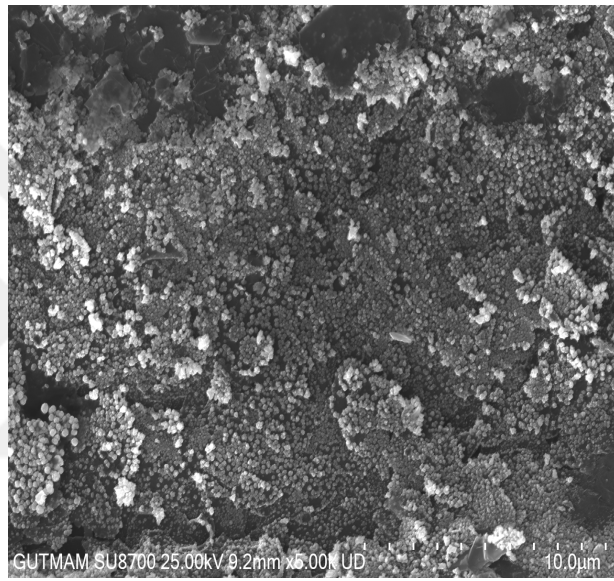
2.4. Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri

Tez çalışmaları kapsamında taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDX)'den faydalanılmıştır. Bu spektroskopik teknikler modifiye elektrotların morfolojilerinin ve elemental kompozisyonlarının anlaşılmasında kullanılmıştır.

2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu vakum ortamında, elektron demeti ile örnekteki atomların etkileşmesine bağlı olarak yüzeyinin taranması ve görüntü toplanmasına imkan tanır. Görüntü toplanması aşamasında odaklanmış bir elektron demeti kullanılır. Bu sayede yüzey morfolojisi hakkında bilgiler sağlanır. Bu bilgi aynı koşullarda hazırlanan yüzeylerin her defasında tekrar elde edilebilirliğinin de bir ölçütüdür. Bu mikroskopi tekniğinin olumlu yönleri arasında nanometre (nm) mertebesinde yüksek çözünürlükte görüntü elde edilebilmesi, bu görüntülerin hızlı bir şekilde alınabilmesi, özellikle belirli bir iletkenliğe sahip örnekler için hazırlık aşamasının olmaması gibi hususlar sayılabilir. İletkenliği iyi olmayan yüzeylerin olduğu durumlarda ise yüzeyin ince iletken bir film ile kaplanması gerekmektedir. Bu kaplamalar altın veya karbon gibi film kaplamalardır. Tarama bobinleri, geri saçılmış elektron dedektörü ve ikincil elektron dedektörü gibi cihaz bileşenleri sayesinde görüntü ekrana aktarılır. Ekrana gelen nihai görüntü yapının

morfolojisi, yüzeyin topografisi, malzemelerin şekil ve boyutlarının tespiti gibi bilgiler sunar. SEM malzeme karakterizasyonu çalışmalarında en çok kullanılan tekniklerden bir tanesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle çıplak gözle tespit edilemeyen yapıların varlığı ve morfolojisini anlamada araştırmacılara çok büyük kolaylıklar sağlar. Bu durum sentez ve modifikasyon çalışan araştırmacılar için önemli kontrol mekanizmalarından biri olmuştur. Günümüzde bu tekniğin özellikleri entegre olduğu sistemlerle daha da üstün hale getirilmiştir [53, 54]. Şekil 2.4'te tez sürecinde alınmış olan bir SEM görüntüsü örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2.4. Tez sırasında deneysel süreçlerde elde edilmiş olan Au-Cu metal temelli yapı kaplı polimer/asetilen siyahı modifiye grafit yüzeye ait SEM görüntüsü (büyütme: 5.00k).

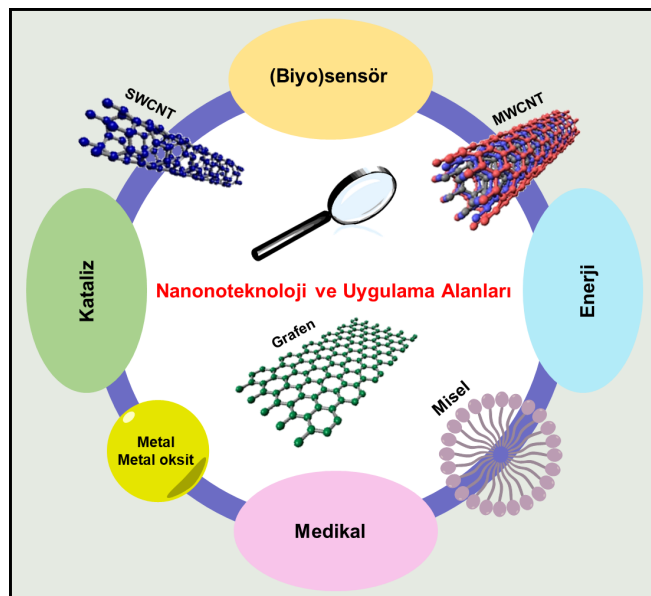
2.4.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX)

Taramalı elektron mikroskobuna ek olarak SEM cihazında elementel kompozisyonu elde edebilmek adına enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisinden faydalanılmaktadır. Bu spektroskopik teknikte numunenin nelerden ve hangi oranlardan oluştuğu tespit edilir ve örnek karakterize edilir. EDX karakterizasyonunda kritik nokta, numune kesit alanının dikkatlice seçilmesidir. Odaklanılan bölge yüksek enerjili elektronlar ile bombardıman edilerek iç kabuk elektronlarının yerinden fırlaması sağlanır. Oluşturulan bu boşluğa ise daha yüksek enerjili elektron yerleşir. Enerji farkı ise X-ışını fotonu olarak yayılmaktadır. Bu foton var olan elemente özgüdür. SEM ve EDX birlikte kullanıldığında, incelenen

numuneye herhangi bir zarar vermeden, numunenin yüksek çözünürlükte, dolayısıyla büyütülebilir, morfolojik yapısının, şeklinin karakterize edilerek analiz edilmesi mümkündür [54, 55].

2.5. Nanoteknoloji ve Uygulamaları

Nanoteknoloji, nanoskalada yürütülen yeni ve hassas bir teknoloji olup, boyutlarından birinin nano ölçekte olduğu ve genellikle 1 ile 100 nm arasında değişen atomik ve moleküler seviyede maddelerin kullanımını içermektedir. Gıda, enerji, çevre ve medikal gibi geniş bir uygulama alanında yer bulan nanomalzemelerin geliştirilmiş yüzey alanı ve iyi kütle transfer oranları nedeniyle, aynı bileşime sahip daha büyük boyutlu türlerine göre daha fazla kimyasal ve biyolojik aktivite, katalitik davranış ve kuantum özellikleri sergilediği belirtilmektedir. Mühendislik, biyoloji, fizik, kimya, elektronik, tıp, malzeme bilimi gibi çok disiplinli bir çalışma alanını içeren nanoteknoloji özellikle son yıllarda erken evre teşhis cihazlarının yanı sıra gen terapisi veya ilaç dağıtımı gibi alanlarda da yeni metodolojilerin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca, çevresel izlemede, hava, su ve toprak kalitesinin değerlendirilmesinde ve gıda güvenliğinin sağlanmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alandaki kullanımlar kirleticileri yüksek doğrulukla ve gerçek zamanlı olarak tespit edebildiği için çevre kirliliğini azaltmak ve zamanında müdahaleler yapmak için iyi avantajlar sunarlar [56-58]. Şekil 2.5'te nanoteknoloji ve uygulamalarını özetleyen şematik bir gösterim bulunmaktadır.



Şekil 2.5. Nanoteknoloji ve uygulamaları.

Nanoparçacıklar sahip oldukları özelliklerin vurgulanabilmesi için çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmalar yaygın olarak boyutlarına (D) ve kaynaklarına göre yapılabilmektedir. Boyutlarına göre yapılan sınıflandırmada 0D (karbon noktaları, fullerenler), 1D (nanotüpler, nanoçubuklar), 2D (grafen) ve 3D (dendrimerler) iken kaynaklarına göre ise metaller, metal oksitler, karbon temelli yapılar, polimerler, doğal nanoparçacıklar olarak belirtilmektedirler [59, 60]. Bunlar arasında karbon temelli nanoparçacıklar iletkenlik, yüzey-hacim oranı ve kimyasal kararlılık özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Karbon nanotüpler, grafen, grafen oksit, karbon noktalar, indirgenmiş grafen oksit, asetilen siyahı ve fullerenler de dâhil olmak üzere oldukça fazla çeşitlilikteki karbon nanomalzemeler yaygın olarak tercih edilmektedir [61, 62].

Asetilen siyahı (AB), amorf ve kısmen grafitlenmiş bir yapıya sahip, oldukça saf ve ince karbon siyahı temelli bir nanomalzeme türü olup, oksijen yokluğunda kontrollü sıcaklık ve basınç altında asetilen gazının yanmasından elde edilen bir karbon allotropudur. Sahip olduğu katalitik özellikler, iyi iletkenlik, küçük parçacık çapı, emiciliğe sahip yüksek gözeneklilik, yüksek yüzey alanı ve kimyasal olarak kararlılık gibi özellikleri ile dâhil oldukları sisteme katkı sunmaktadırlar [63]. Literatürde bu yapının kullanıldığı elektrokimyasal çalışmalar bulunmaktadır. Pang ve arkadaşları, kateşin tespiti için asetilen siyahı ve zeolitik imidazolat çerçevesi (ZIF-8)'ne dayalı elektrokimyasal bir sensör geliştirmişlerdir. Antioksidan etkisine sahip kateşinin kan basıncını düşürme ve koroner kalp hastalığı riskini azaltma özelliklerine sahip olduğu ve bu nedenle çeşitli hastalıkların tedavisinde önemli olabileceğinden yola çıkarak kantitatif analizinin önemi vurgulanmıştır. Çalışmada CV yöntemi kullanılarak yalın elektrot, ZIF-8 ve ZIF-8/Asetilen siyahı yapıları ile kaplı olan elektrotların performansı kıyaslanmıştır. Her üç grup için de redoks pikleri gözlenmesine rağmen bu redoks piklerin potansiyellerinin ZIF-8/asetilen siyahı kaplı elektrotta yalın elektrot ve ZIF-8 kaplı elektrottakine kıyasla negatif yönde kaymış olduğu ve yükseltgenme pik akımının ise belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Elde edilen elektroanalitik verilerle asetilen siyahının sensör performansına katkısı belirgin bir şekilde gösterilmiştir. DPV ile yapılan ölçümlerde geliştirilen sensörün 0,01-200 μ M aralığında doğrusal ölçüm aralığı ve 43,7 nM'lık tespit sınırı (LOD) değerine sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, yeşil çay örneğinde yapılan geri kazanım testlerinde yüksek geri kazanım elde edilmiş olup, geliştirilen bu sensörün eser

miktarda kateşin tespiti için iyi bir potansiyele sahip olduğu söylenmiştir [64]. Deng ve arkadaşları, serum örneğinde modifiye edilmiş asetilen siyahı sensörüne dayalı, bir tür folik asit analogu olan metotreksatın elektrokimyasal tespitini gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla ilk olarak yüksek katalitik etkiye sahip asetilen siyahı iyi adsorpsiyon özelliğinden faydalanmak amacıyla stearil trimetil amonyum bromür (STAB) ile modifiye edilmiştir. Çalışmadaki elektroanalitik ölçümler CV ile yapılmış olup, doğrusal ölçüm aralığı 0,005 μM -7,0 μM 'dır, LOD değeri ise 3,07 nM olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, tasarlanan asetilen siyahı temelli metotreksat sensörünün elektrokimyasal tespitte önemli olan kararlılık ve tekrarlanabilirlik özellikleri açısından iyi performans sergilediği belirtilmiştir [65]. Zhang ve arkadaşları, bir organofosforlu pestisit sınıfına dahil olan dimetoatın tayini için moleküler olarak baskılanmış polimer ile modifiye edilmiş metal-organik çerçeve-808 (MOF-808)/asetilen siyahına dayalı yeni bir elektrokimyasal sensör tasarlamışlardır. Voltametrik yöntemle sahip olan bu çalışmada 5,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içerisinde alınan CV eğrilerinde MOF-808'e ilaveten asetilen siyahı içeren grubun redoks probuna bağlı olarak daha yüksek pik akım değeri sergilediği gösterilmiştir. Yazarlar bu sonuca dayanarak asetilen siyahının hedef moleküller ve elektrot yüzeyleri arasındaki elektron transferini iyileştirdiğini söylemişlerdir. DPV ile hesaplanan doğrusal ölçüm aralığı ve LOD değeri ise sırasıyla 1×10^{-5} - 1×10^{-10} M ve 43,05 pM olarak sunulmuştur. Ayrıca, dimetoatın geri kazanım testleri portakal ve salatalık örneklerinde yapılmış, %5'ten az bir bağıl standart sapma bulunmuştur. Sonuç olarak, geliştirilen sensörün gıda güvenliği ve çevresel izleme konusunda büyük bir potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir [66]. Sun ve arkadaşları, kemoterapide kullanılan bir ilaç olan doksorubisin tayini için asetilen siyahına dayalı elektrokimyasal bir sensör geliştirmişlerdir. Doksorubisin derişiminin vücut sıvılarında izlenmesi, tedavinin kontrolü için kritik öneme sahip olduğu için yazarlar daha hassas bir sensör platformu elde edebilmek için asetilen siyahını tercih ettiklerini belirtmişler ve camsı karbon elektrodun yüzeyini modifiye etmek için kullanmışlardır. Ayrıca karbon temelli farklı nanoyapılarla da modifiye edilen elektrot yüzeyleri birbiri ile kıyaslanmıştır. Modifikasyon öncesi ve sonrası sensör davranışının takibi CV ile yapılmış ve yapılan optimizasyonlar neticesinde doksorubisinin asetilen siyahı ile modifiye edilen elektrot üzerindeki etkisinin en fazla olduğu gösterilmiştir. Geliştirilen ilaç sensörünün doğrusal ölçüm aralığı 0,01-2,5 μM ve LOD değeri ise 3,006 nM olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, insan serumu örneklerinde elde edilen iyi geri kazanım sonunda da asetilen siyahı ile modifiye edilen elektrodun doksorubisin tayini için uygulanabilir olduğu belirtilmiştir [67]. Qiu ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada

antibiyotik olarak kullanılan siprofloksasinin elektrokimyasal tespiti için asetilen siyahı, aktif merkezinde Cu^{2+} içeren bir MOF malzemesi olan $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)$ ve Nafion kompoziti ile modifiye edilmiş yeni bir elektrot sunmuşlardır. CV ve EIS yöntemleri ile modifiye edilen elektrodun performansı yalın elektroda ve asetilen siyahı içermeyen gruba göre kıyaslanmış ve asetilen siyahının varlığında sensörün iletkenliğinde büyük bir iyileşme olduğu vurgulanmıştır. DPV ile yapılan analizlerde ise 0,1 M PBS tampon çözeltisinde siprofloksasin yapısını temsil eden güçlü bir yükseltgenme piki tespit edilmiş ve artan siprofloksasin derişimine bağlı pik akımının değişimine dayanarak yeni bir algılama yöntemi oluşturulmuştur. Sensörün çalışma aralığı $2,4 \times 10^{-7}$ - $1,2 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} , ve LOD değeri ise $6,2 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} olarak belirtilmiş ve çevresel sularda siprofloksasin belirlenmesinde iyi bir potansiyel sergileyebileceği söylenmiştir [68]. 2024 yılında yapılan başka bir çalışmada, esitalopram tayini için bakır nanopartiküllerle modifiye edilmiş bir asetilen siyahı/poliüretan kompozit elektrodu hazırlanmıştır. Bu yöntemde antidepresan ilaç olan esitalopram molekülü DPV yöntemi ile 0,04-0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ aralığında doğrusal olarak tespit edilebilmiştir. Ayrıca sensörün LOD'si 5,2 nM L^{-1} olarak belirtilmiştir. LOD değerinin literatürde bildirilen çalışmaların çoğundan daha düşük olduğu ve elektrodun düşük maliyetli ve sürdürülebilir malzemelerle yapılması açısından da avantajlar sağlaması üzerinde durulmuştur. Geri kazanım çalışmaları mineral su ve sentetik idrar örneklerinde yapılmış ve elde edilen değerlere göre geri kazanımların %91,0 ile %106,5 olduğu açıklanmıştır. Sonuç olarak yapılan tayinlere göre geliştirilen sensörün mineral su ve sentetik idrar örneklerindeki esitalopram tayininde kullanılabileceği önerilmiştir [69]. Tchoumi ve arkadaşları, parasetamol ve kafeinin birlikte tayini için nanozeolit/asetilen siyahı nanokompozit sistemi geliştirmişlerdir. Bu yeni kompozit sistemi camı karbon elektrodun modifikasyonu için kullanmışlar ve yeni kompozit sistemin EIS ile yapılan ölçümlerinde yalnızca zeolit ile modifiye edilmiş ve yalın elektrotlara kıyasla daha yüksek yük transferi kinetiği gösterdiğini açıklamışlardır. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda, geniş bir konsantrasyon aralığında analitlerin tek tek veya aynı anda alınan ölçümlerinin yüksek duyarlılık ve seçicilik gösterdiği belirtilmiştir. DPV ile yapılan ölçümlerde doğrusal çalışma aralıkları parasetamol için 0,5-89 μM ve kafein için ise 5-99 μM olarak sunulmuştur. Yine aynı sıra için LOD değerlerinin sırasıyla 0,38 ve 0,82 μM olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, geliştirilen sensör farmasötik tabletlerde her iki analitin tayini için başarıyla uygulanmıştır [70]. Wu ve arkadaşları, nöron-spesifik enolazın elektrokimyasal aptasensörü için nikel-manganez oksit@asetilen siyahı/platin nanopartikülleri

(Ni₆MnO₈@AB/PtNP) kompozit sistemini önermişlerdir. Amperometrik yöntemle yapılan bu tayinde geliştirilen kompozit sistem hem hidrojen peroksit (H₂O₂) için sinerjik olarak katalitik aktivite göstermiş hem de tiyol ile sonlandırılmış sinyal problemleri için çok sayıda bağlanma noktası sağlamıştır. Doğrusal çalışma aralığı ve LOD değerleri sırasıyla 10 fg mL⁻¹-0,10 µg mL⁻¹ ve 2,86 fg mL⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, elektrokimyasal aptasensörün klinik tespiti için uygunluğunun değerlendirilmesi için bilinen nöron-spesifik enolaz konsantrasyonları seyreltilmiş sağlıklı insan serumuna eklenmiş ve geri kazanımlarının sırasıyla %101,0, %106,5 ve %95,3 olduğu belirtilmiştir. Yazarlar, iyi bir geri kazanım sergileyen aptasensörün iyi bir potansiyele sahip olduğunu ve klinik tanı amaçlı kullanılabileceğini açıklamışlardır [71].

Enerji alanında da asetilen siyahının tercih edildiği uygulamalar yer almaktadır. Örneğin bir çalışmada NiCo₂S₄-asetilen siyahı ile modifiye edilmiş azot katkılı gözenekli indirgenmiş grafen oksit (N-prGO/NiCo₂S₄-AB) nanokompoziti tasarlanmıştır. N-prGO/NiCo₂S₄-AB kompozitinin iyi morfolojisi ve mezogözenekliliği sayesinde yük transferini iyileştirmede önemli bir rol oynadığı ve bu sayede tasarlanan bu kompozit yapının asimetrik süperkapasitör ve hidrojen evrim reaksiyonunda kullanıldığı belirtilmiştir. Yapılan elektrokimyasal ölçümler neticesinde N-prGO (negatif)/NiCo₂S₄-AB (pozitif) elektrot kombinasyonunun, 2 mV s⁻¹'de 321,75 Fg⁻¹'lik özgül kapasitans, 59,7 WhKg⁻¹'lik yüksek enerji ve 450 WKg⁻¹'lik güç yoğunluğu gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca, hidrojen evrim reaksiyonu için de en düşük aşırı potansiyel olarak 198 mV ve Tafel eğimi olarak da 98 mV dec⁻¹ değerlerini gösterdiği açıklanmıştır [72]. Shi ve arkadaşları, lityum iyon pillerde kullanılmak üzere bir katot malzemesi olarak demir(III) florür@asetilen siyahı (FeF₃·0.33H₂O@AB) nanokürelerini sentezlemişler ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma kapsamında kullanılan asetilen siyahının yüksek özgül yüzey alanına sahip olduğu, ayrıca iletkenliği önemli ölçüde artırdığı belirtilmiştir. Geliştirilen nanokompozit malzemesi ile hazırlanan katot malzemesi uzun ömürlü çevrim kararlılığı göstermiştir. Yapılan ölçümler sonucunda, 224,4 mAh g⁻¹ başlangıç kapasitesine sahip asetilen siyahı temelli kompozitin, 0,1 °C'da 1000 döngüden sonra 162,3 mAh g⁻¹ kapasiteyi koruduğu ve bunun da %72,3 kapasite tutma oranına ve döngü başına %0,027 bozunma oranına karşılık geldiği açıklanmıştır [73].

Elektropolimerizasyon, esas olarak polipirol, polianilin, politiyofen ve bunların türevleri gibi iletken polimerlerin sentezi için 1980'ler ve 1990'lar arasında dikkat çeken bir araştırma alanı olmasına rağmen tarihi Prof. H. Letheby'nin ilk iletken polimeri bildirdiği 1862 yılına kadar uzanmaktadır [52]. Elektropolimerizasyon işlemi, elde edilen polimerin özelliklerini ayarlamak için reaksiyon süresi, potansiyel veya akım gibi parametrelerin kontrol edilebilmesi ile polimer kalınlığının, gözenekliliğinin, gözenek boyutunun, morfolojisinin ve kimyasal özelliklerinin ayarlanabilmesine olanak sağlar. Günümüzde halen yaygın bir polimer sentezi yöntemi olarak bilinen elektropolimerizasyon, enerji depolama ve sensör gibi alanlardaki uygulamalardaki popülerliğini korumaktadır [74]. Ayrıca, son yıllarda iletken polimerler dışında L-arginin, triptofan gibi amino asitlerin elektropolimerizasyonu da dikkat çekmektedir [75, 76]. Amino asitler, organik bir yan zincirle birlikte karboksil ve amino fonksiyonel gruplarından oluşan organik bileşiklerdir. Bu yapıların polimerizasyonu, biyosensör uygulamalarında büyük potansiyele sahip olup, yeni ve biyouyumlu polimerler olarak tercih edilmektedir. Biyouyumlu olma özelliğinin dışında toksik olmama, biyolojik olarak parçalanabilirlik, elektrokimyasal kararlılık, elektro-optik özellikler ve fonksiyonel yüzey gibi birçok önemli avantaja da sahiptir [77]. Triptofan; ((S)-2-amino-3-(1H-indol-3-il)-propiyonik asit), insan beslenmesinde yer alan temel bir amino asit ve önemli bir metabolittir. Ayrıca, vitaminler, nörohormonlar ve alkaloidler de dâhil olmak üzere çeşitli yapıların sentezi için bir öncüdür. Elektrokimyasal olarak polimerleştirilen bu amino asit çeşitli elektrotların modifikasyonunda kullanılmış ve sensör performansının iyileşmesine katkı sunmuştur [78].

2.6. Hidrazin: Temel Özellikleri ve Kullanım Alanları

Hidrazin (N_2H_4), renksiz ve yanıcı özelliğe sahip bir maddedir. Su, alkol gibi polar çözücülerde oldukça iyi çözünebilen bir yapıdadır. Günümüzde; teknoloji, sanayi ve nüfustaki artışa bağlı olarak enerjiye olan talep büyük ölçüde artış göstermektedir. Bu ihtiyacın sürekli, düzenli olarak karşılanabilmesi için enerji kaynak çeşitlerinin sürekli artırılması üzerine araştırma-geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Hidrazin, enerji uygulamalarında oldukça işe yarar ve büyük avantaj sağlar. Bu açıdan bakıldığında; hidrazin, enerji yoğunluğu oldukça yüksek bir malzeme ve alternatif bir enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle, bu maddenin kataliz, indirgeyici madde, roket yakıtı madde, yakıt hücreleri gibi çalışmalarda ve endüstriyel uygulamalarda kullanımı bilinmektedir. Ayrıca farmasötik kimyada ara madde olarak, korozyon inhibitörü olarak

ve tarım kimyasallarının sentezinde de kullanılabilir. Kanserojen özellikte olan bu maddenin nitel ve nicel olarak tespiti hem insan sağlığı hem de çevresel açıdan önem taşımaktadır [79, 80]. Hidrazinin renksiz, yanıcı ve zehirli olmasından dolayı tayini, endüstriyel ve akademik çalışmalarda oldukça kritik bir konudur.

Hidrazinin, elektrokimyasal tespiti ve elektrokimyada kullanımı açısından ele alındığında, yükseltgenme ve indirgenme özelliği göstererek redoks reaksiyonlarının bir parçası olduğu görülmektedir [81]. Hidrazin, ayrıca hipergolik özelliğe sahip bir türdür. Bu özelliğiyle hidrazin; sıcaklık, basınç şartları ne olursa olsun, harici bir müdahaleye gerek kalmadan (elektrik enerjisi, ısı gibi) birtakım yükseltgen malzemelerle doğrudan tepkimeye girebilmesi yönüyle birtakım avantajlar sağlar [82]. Hidrazinin diğer bir avantajı ise monomer yapıların bir araya gelerek oluşturduğu polimer yapıların sentezini başlatmada katkı sunmasıdır [83]. Literatür dâhilinde hazırlanmış olan ve hidrazinin kullanım alanlarını özetleyen şekilsel gösterim aşağıda verilmektedir (Şekil 2.6) [79-83].



Şekil 2.6. Hidrazinin kullanım alanlarını özetleyen şekilsel gösterim [79-83].

Hidrazinin elektrokimyasal davranışını inceleyen ve tayinini gerçekleştiren çalışmalar ele alındığında farklı modifikasyonlar göze çarpmaktadır. Bu modifikasyonlarda özellikle nanoteknolojik malzemelerden faydalandığı görülmektedir [39, 84-86]. Daha çok çalışılan davranışının ise yükseltgenmesi olduğu görülmektedir. Örneğin, Rahman ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu bir çalışmada elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit ve poli(3,4-etilen dioksitiyofen):poli(stiren sülfonat) (PEDOT:PSS) kullanılarak diferansiyel puls voltametrisi ve amperometri teknikleri ile hidrazin tayini

gerçekleştirilmiştir [39]. Çalışmada hazırlanan modifiye camsı karbon elektrodun hidrazin için doğrusal çalışma aralığı 0,2 ile 100 μM arasında bulunmuş olup LOD değeri 0,01 μM olarak hesaplanmıştır. Güncel tarihli başka bir çalışmada ise, Tasleem ve arkadaşları, hidrazin tayini ve hidrazin yardımıyla yeşil hidrojen sentezi için asit ile muamele edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler kullanmışlardır [87]. Bu nanotüpler, kobalt porfirin ile kovalent olarak fonksiyonel hale getirilmiştir (MWCNT-CoTriPTZ). Camsı karbon çalışma elektrodunun kullanıldığı yayında, doğrusal çalışma aralığı 0,1 μM ile 3,0 mM olarak bulunmuştur. LOD değeri ise 4,5 ppb olarak hesaplanmıştır. Kullanılan elektrokimyasal teknik ise amperometridir.

2.7. Folik Asit: Temel Özellikleri ve Kullanım Alanları

Folik asit (FA), B9 vitamini olan folatın sentetik formu olup, suda çözünebilen bir yapıya sahiptir. Gıdalardan alınabilen bu besin takviyesi hastalıklara karşı koruma sağlamakta, eksikliğinde ise konsantrasyon bozukluğu ve yorgunluk gibi belirtiler ortaya çıkmaktadır. Bu vitaminin kanserden korunma amaçlı olarak antioksidan özelliği olduğu bilinmektedir. Bu nedenlerden ötürü folik asitin tespiti ve tayini önemli konulardan biri olmuştur. Elektrokimyasal çalışmalar bu bağlamda literatüre hassasiyet, ekonomik ve pratik oluş gibi avantajlar getirmiştir. Yapılan çalışmalarda elektrot modifikasyonunun önemi ortaya çıkmaktadır [88, 89]. Bizmut oksit nanoteller ve çok duvarlı karbon nanotüplerin karbon fiber elektrot üzerine modifiye edildiği bir elektrot sisteminde (BiO@CNW/CFE) folik asit tayini kare dalga voltametrisi (SWV) ile gerçekleştirilmiştir [89]. Xu ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bu yayında, folik asit için doğrusal çalışma aralığı 5,0 nM ile 200 nM arasında olup, LOD 0,63 nM olarak bulunmuştur. Yakın zamanlı bir çalışmada ise Silva-Neto ve arkadaşları tarafından üç boyutlu (3D) baskılı karbon siyahı (CB) elektrotlar üretilmiş ve meyve sularında folik asitin tayininde kullanılmıştır [90]. Kare dalga voltametrisinin kullanıldığı çalışmada, folik asit için doğrusal çalışma aralığı 10 μM ile 200 μM arasında olup, LOD 5,1 μM olarak bulunmuştur. Çalışmada ayrıca, farklı gıda örnekleri için bulunan sonuçlar spektrofotometrik ölçümlerle de kıyaslanmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneysel Süreçlerde Kullanılan Cihazlar, Sarf Malzemeler ve Kimyasallar

Elektrokimyasal çalışmalar sırasında Metrohm Autolab-PGSTAT 204 ve 101 cihazlarından yararlanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddelerin tartımı KERN ACJ/ACS marka hassas terazi kullanılarak sağlanmıştır. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında Hanna marka HI 2550 model pH metre kullanılmıştır. Elektrot modifikasyonu sırasında KUDOS marka sonikatör kullanılarak asetilen siyahı için homojen dispersiyonlar hazırlanmıştır. IKA Vortex Genius 3 cihazıyla çözeltiler homojenize edilmiştir. Elektrokimyasal hücrede kullanılan çözeltilerden (tamponlar, monomer çözeltisi, metal temelli biriktirme çözeltileri gibi) oksijenin uzaklaştırması için deneyin her aşamasından önce yüksek saflık oranına sahip olan azot gazı sistemden geçirilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrodu olarak Tombow marka HB 0.5 mm uç, referans elektrot olarak bir Ag/AgCl elektrot (BASi, ABD) ve yardımcı elektrot olarak bir platin tel kullanılmıştır.

Deneyler sırasında ortam pH'ını sabit tutmak ve analitlerin hazırlanmasında kullanılan tampon çözeltilerde yer alan sodyum dihidrojen fosfat ve disodyum hidrojen fosfat Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Kalem uçlarının aktivasyonu sırasında kullanılan asetat tamponunda asetik asit (Sigma-Aldrich), sodyum asetat (Sigma-Aldrich) ve sodyum klorür (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Tampon çözeltilerinin ayarlanmasında ve metal tuzu çözeltilerinin hazırlanmasında hidroklorik asit (Sigma-Aldrich) ve sodyum hidroksit (Sigma-Aldrich)'ten yararlanılmıştır. Elektrot modifikasyon çalışmalarında kullanılan kalem grafitler Sigma-Aldrich marka etanole (etil alkol) daldırılarak temizlenmiştir. Asetilen siyahı (AB) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. AB dispersiyonu için Merck'den satın alınan dimetilformamid (DMF) çözücüsünden yararlanılmıştır. Elektropolimerizasyon için Sigma-Aldrich'ten temin edilen %99 saflıkta L-triptofan kimyasalı kullanılmıştır. Modifikasyonda kullanılan metal temelli kaplamalar için Sigma-Aldrich'ten temin edilen altın(III) klorür trihidrat ve Merck'ten temin edilen bakır nitrat kullanılmıştır. Elektrotların elektrokimyasal davranışlarının karşılaştırılmasında kullanılan redoks probu içeren çözelti hazırlanırken Sigma-Aldrich marka potasyum ferrisiyanür ve ferrosiyanür kimyasalları ve potasyum klorürden yararlanılmıştır. Analit olarak kullanılan hidrazin sülfat ve folik asit de Sigma-Aldich'ten temin edilmiştir. Diğer

bütün kimyasallar da Sigma-Aldrich, Merck ve Fluka'dan satın alınmıştır. Deneyler sırasında hazırlanan tüm çözeltilerde saf su kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında en az üç tekrarlı yapılmış olup bütün kimyasallar analitik saflıkta kullanılmıştır.

3.2. Deneysel Süreçlerde Kullanılan Yazılımlar

Elektrokimyasal çalışmalarda, Autolab-PGSTAT cihazının kendi yazılımları olan Nova 1.11 ve Nova 2.1'den yararlanılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deneylerinde, Autolab-PGSTAT 204 potansiyostat/galvanostat sistemine entegre edilen FRA32M modülünden faydalanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda elde edilen verilerin çizilmesinde OriginLab yazılımından faydalanılmıştır. Bu aşamada, Nova (.nox) dosyası excel formatına (.xls) çevrilerek alınmış ve OriginLab yazılımında çizilmiştir.

3.3. Hazırlanan Elektrotların Görüntülenmesi ve Elementel Yapının Tespitinde Kullanılan Cihazlar

Elektrotların yüzeyinin morfolojik yapısının görüntülenmesinde HITACHI marka, SU8700 model taramalı elektron mikroskobundan ve elementel kompozisyon için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisinden (SEM/EDX) yararlanılmıştır. Bunun için Gazi Üniversitesi Temel ve Mühendislik Bilimleri Merkez Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (GÜTMAM) analizler gerçekleştirilmiştir.

3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon ve Elektroanalitik Uygulamalar: Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonları ve Kullanım Potansiyellerinin Araştırılması

Deneysel çalışmada; karbon (AB), polimerik (poli-L-triptofan) ve metal temelli (Au-Cu) malzemelerden kompozit elektrotlar üretilmiştir. Hazırlanan kompozit elektrotlarda analit olarak seçilen hidrazinin tayini gerçekleştirilmiştir. Ayrıca folik asitin elektrokimyasal davranışı da incelenmiştir. Deneysel aşamalar sırasıyla şu şekildedir:

Uçların Temizliği: Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan kalem uçları yüksek saflıkta etanolde ($\geq 99.50\%$) 5 dakika bekletilmiştir. Yüzeylerinde olabilecek safsızlıklarından arındırmak için bu işlem gerçekleştirilmiştir.

Kalem Uçlarının Aktivasyonu: Etanolle temizlenen PGE'ler, üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrodu bölümüne yerleştirilerek, yardımcı (karşıt) elektrot olarak kullanılan Pt tel ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl elektrotla birlikte, birbirine değmeyecek şekilde, daha önce azot uygulaması gerçekleştirilen 2 mililitre (mL) pH 4,8 asetat tamponuna daldırılmıştır. Autolab-PGSTAT 204 cihazında +1,4 V'ta 30 sn krontamperometri uygulanarak uçların aktivasyonu yapılmıştır. Elektrotlarda hidroksil (-OH), karboksil (-COOH) vb. fonksiyonel grup olma ihtimaline karşılık bu işlem uygulanmıştır [91].

AB Modifikasyonu: Ticari olarak satın alınan asetilen siyahından 1 mg ependorfa tartıldıktan sonra 1 mL DMF çözücüsünden eklenmiştir. Bu karışım homojen bir dispersiyon oluşturması için 2 saat boyunca ultrasonikatörde bekletilmiştir. Ardından bu homojen dispersiyona aktifleştirilmiş uçlar daldırılmış ve inkübasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlemten sonra uçlar kurumaya alınmıştır.

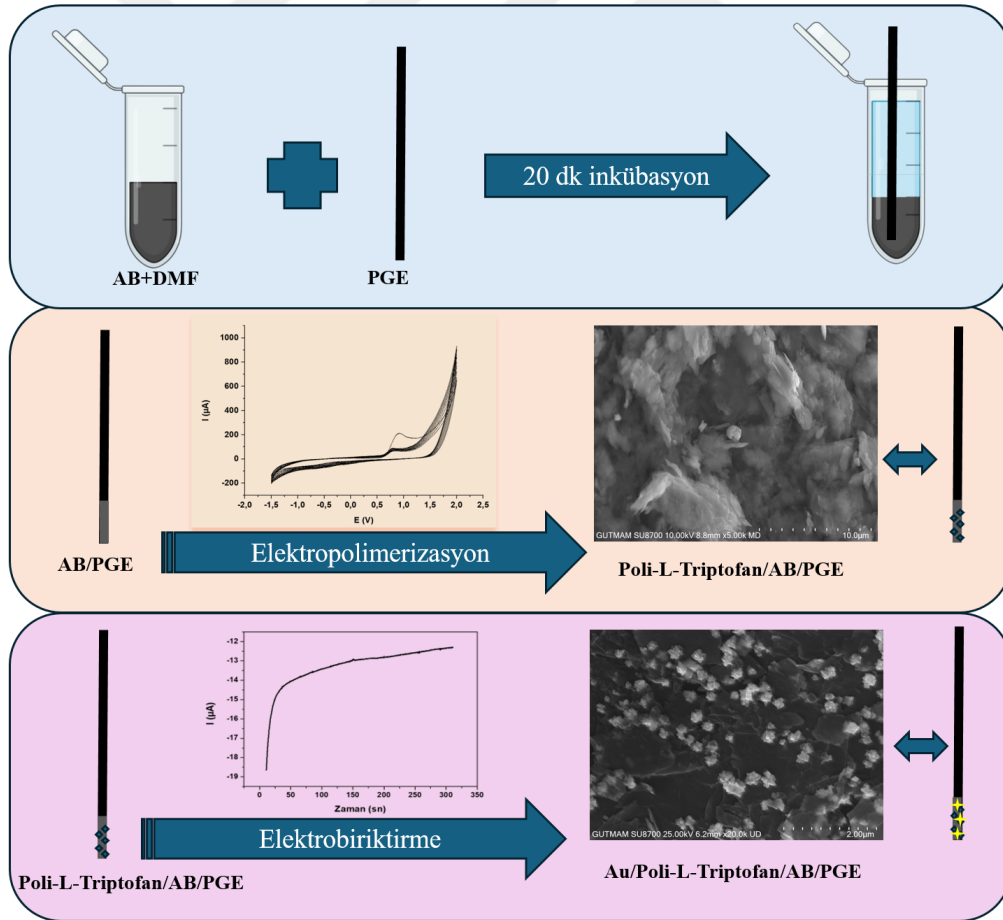
Elektropolimerizasyon: Polimerleştirme işleminde, L-triptofan pH 7,0 fosfat tamponunda hazırlandı. Elektropolimerizasyon için hazırlanan triptofan çözeltisi elektrokimyasal hücreye eklendikten sonra üçlü elektrot sistemi bu ortama daldırılarak, farklı döngülerde dönüşümlü voltametri tekniği uygulanmıştır. Bu şekilde üçlü elektrottan biri olan çalışma elektroduna (PGE) polimer kaplaması yapılmıştır [76, 92]. Bu esnada kullanılan potansiyel çalışma aralığı -1,5 V ile + 2,0 V olup, tarama hızı 100 mV s⁻¹'dir.

Metal Temelli Biriktirme: İletkenliği, elektron mobilitesi yüksek geçiş metallerinden altın (Au) ve bakır (Cu) temelli yapıları ayrı ayrı ve ikili kombinasyonlarda biriktirmeye yönelik denemeler yapılmıştır. Bu denemeler; -0,3 V, -0,7 V sabit gerilimde belirli sürelerde krontamperometrik yöntem ve -1,0 V ile +1,0 V arasında dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir. 0,25 mM sülfürik asit ile çözülerek 10 mM altın stoğu hazırlanmıştır. 1 mM olacak şekilde 0,1 M hidroklorik asit içinde seyreltilmiştir. Bu çözeltiye elektrotlar daldırılarak ve krontamperometri uygulanarak biriktirme yapılmıştır [93, 94]. Altın ve bakırı birlikte biriktirme için 10 mM bakır 0,1 M potasyum nitrat içinde hazırlanmıştır. Daha önce hazırlanan 10 mM altın stoğu da kullanılarak 1 mM:1 mM

olacak şekilde 0,1 M potasyum nitrat içinde Au-Cu temelli yapılar için biriktirme çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiye elektrotlar daldırılarak farklı potansiyellerde belirli zamanlarda kronoamperometrik biriktirme yapılmıştır [95-97].

Elektroanalitik Uygulamalar: Hidrazin tayini için amperometri kullanılmıştır. Bu aşamada tampon çözelti ortamında akımın sabitlemesi beklenmiş ve devamında belirli derişimlerde fosfat tamponunda hazırlanmış olan hidrazin çözeltileri karıştırılan çözelti ortamına eklenerek amperometrik eğri oluşturulmuştur. Bu aşamada, farklı gerilimlerde de (+0.2 V ile +0.5 V arası) çalışılmıştır. Folik asite cevap ise diferansiyel puls voltametrisi ile belirli potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.

Modifiye elektrotların hazırlanmasına örnek bir şematik gösterim Şekil 3.1’de sunulmuştur:



Şekil 3.1. Modifiye elektrotların hazırlanmasına örnek bir şematik gösterim.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yüksek lisans tezi çalışmalarında kalem grafit elektrotlar ilk önce karbon temelli malzemeler ile modifiye edilmiş, bu modifikasyon aşamalarından sonra elde edilen elektrot devamında elektrodepozisyon ile metal öncüllerden yola çıkılarak metal temelli yapılar ile kaplanmıştır. Hazırlanan elektrotlar ile hidrazin tayini ve folik asit varlığında elektrokimyasal davranışların incelenmesi adına incelemeler yapılmıştır. Tez çalışmaları 3 ana grup altında toplanabilir:

- Modifiye elektrotların hazırlanması
- Hazırlanan elektrotların karakterizasyonu: Elektrokimyasal karakterizasyon, morfolojik ve elemental dağılım karakterizasyonları
- Modifiye elektrotlar ile elektroanalitik uygulamalar

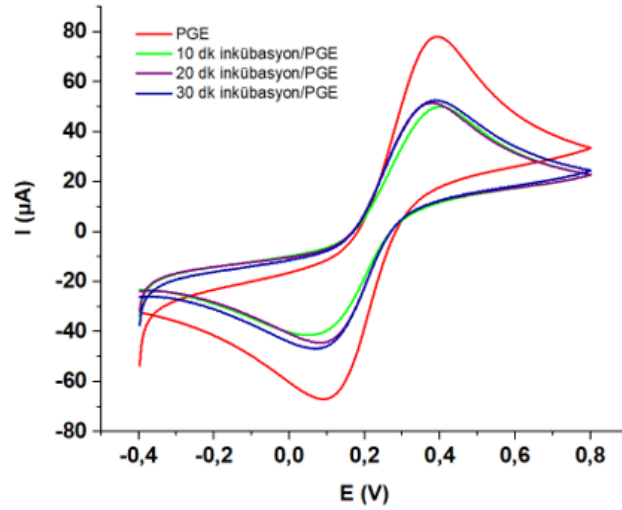
Nanoyapılar; temel bilimler (kimya, fizik ve biyoloji) ve uygulamalı bilimler (elektrik-elektronik mühendisliği, malzeme bilimi mühendisliği vb.) arasında köprü görevi görmesi, düşük tanecik boyutu, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, kimyasal veya fiziksel kararlılık gibi avantajlı özelliklerinin yanı sıra; elektrokimya, malzeme bilimi, elektronik gibi alt disiplinleri de kapsamaları nedeniyle multidisipliner bir çatı kurmayı sağlamıştır. Nanoyapıların karakteristik özellikleri ve kullanım alanlarına göre farklı gruplara ayrıldıkları görülmektedir. Bu yapıların birbirleri veya mikro yapı, polimerik yapı gibi türlerle oluşturdukları kompozitler de farklı malzemelerin avantajlarını bir araya getirerek daha verimli yapıların ortaya çıkmasına sebebiyet verir. Özellikle geniş ve etkin yüzey alanları, iyi iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı karbon temelli yapılar ve metal temelli yapılar literatürde ilgi çekmektedir [28, 31, 98, 99]. Bu yapıların iletkenliği iyi yüzeylere sebebiyet vermesi sayesinde elektron transfer hızında artış ve katalitik etki gibi iyileşmeler de sisteme dahil olmaktadır [28, 31]. Karbon yapılar veya malzemelerin morfolojik yapısı ve karakteristik özellikleri birbirinden farklı olmakla birlikte, ortak özellikleri, karbon içeriği sebebiyle geniş yüzey alanında farklı türlerin tutunması veya adsorplanması için uygun birer platform oluşları ve ayrıca mekanik ve elektrokimyasal özelliklerinin iyi oluşudur [28, 31, 98-100].

4.1. Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

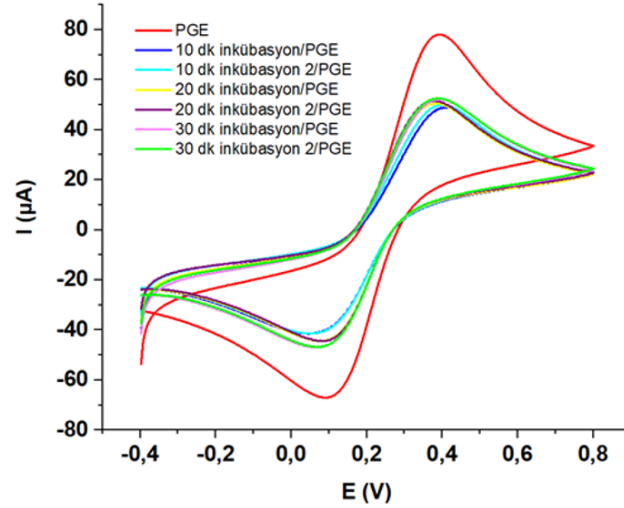
Tez çalışmaları kapsamındaki ana hedeflerden biri çalışma elektrodu olarak kullanılan kalem grafit elektrotların (PGE'lerin) elektrokimyasal özelliklerini ve elektrokimyasal davranışlarını iyileştirebilmek amacıyla yalın grafit elektrotlara bazı modifikasyonlar yapmak ve ortaya çıkarılan modifiye elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonlarını gerçekleştirmektir. Bu bağlamda; grafit yüzeylere karbon malzemeler arasında ilgi çeken asetilen siyahı modifikasyonu, bir amino asitten yola çıkılarak elektrokimyasal yolla hazırlanan politriptofan temelli modifikasyon ve metal temelli modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Metal temelli modifikasyonda altın ve bakırdan yararlanılmıştır. Bu yapıların tekli veya bir arada modifiye edildiği elektrotların davranışları ise hem birbirleri ile hem de yalın elektrodun davranışı ile kıyaslanmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon ve kıyaslama çalışmaları 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probu ve 0,1 M KCl içeren ortamda gerçekleştirilmiştir.

Yukarıda belirtilen modifikasyonlar haricinde, biyokütle kaynaklı karbon yapıların eldesi adına bazı çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada, bir kuruyemiş kabuğundan (badem kabuğundan) faydalanılması yoluna gidilmiştir. Bu tarımsal ürün kabuğunun karbon kaynağı olarak kullanımı ele alınmıştır. Bu amaçla hidrotermal yöntemden faydalanılmıştır. Katalitik etkiyi ve yüzey alanını artırmak için alternatif olabileceği düşünülen biyoatıklar toz haline getirilerek bu sentez ile biyokütle temelli karbon kaynakları hazırlanabilmektedir [101-104]. Deney aşamasında düşük maliyetli oluşu, içerdiği yüksek karbon oranı ve ülkemizde tedarik olanakları nedeniyle badem kabuğundan faydalanılmıştır. Badem kabuklarının nemi güneşte 1 hafta boyunca kurutularak alınmıştır. Sonrasında çekiçe küçük parçalar haline getirilmiştir ve bu küçük parçalar, demir bıçaklı blender ile öğütülerek toz haline getirilmiştir. Ardından 4 gram (gr) olarak tartılan badem kabuklarına 30 mL saf su eklenmiş ve 2 saat sonikatörde bekletilmiştir. Bu karışım, hidrotermal kaba konularak 180 °C'de 12 saat boyunca tutulmuştur. Elde edilen kahverengi-sarımtırak çözelti 0,22 µm gözenek çaplı filtreden süzölmüş ve süpernatant liyofilizatörde 1 gün boyunca bekletilmiştir. Elde edilen son ürün ağzı kapalı ve alüminyum folyoya sarılı şekilde kullanıma kadar -20 °C'de muhafaza edilmiştir. Kullanılacağı zaman dolaptan çıkarılarak oda sıcaklığına getirilmiş, belirli miktarlarda tartılmış ve DMF içerisinde 30 dk sonike edilmiştir. Grafit uçlar bu

çözeltilerde 10, 20 ve 30'ar dk bekletilmiş ve devamında oda koşullarında kuruması sağlanmıştır. Pasif adsorpsiyon grafit uçların modifikasyonunda kullanılan yöntemlerden bir tanesidir [28, 31]. 4 mg mL⁻¹ derişiminde olacak şekilde hazırlanan ortamda elde edilen grafit elektrotların 5,0 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} ve 0,1 M KCl içeren elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranışları Şekil 4.1'de verilmektedir. Bu aşamada dönüşümlü voltametriden faydalanılmıştır. Görüldüğü üzere, bu malzeme ile modifikasyon sonucunda elde edilen yüzeyler yalın elektroda karşı bir iyileşme gösterememiştir ve farklı modifikasyon sürelerinde elde edilen elektrotların davranışları arasında da büyük farklılıklar bulunmamaktadır. Ayrıca tekrarlanabilir sonuçları göstermek için Şekil 4.2'de her bir modifikasyon için 2. tekrarları da voltamogramlara ilave edilmiştir. Davranışların tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu görülmektedir. Badem kabuğu ile alakalı deneysel çalışmalar, Autolab-PGSTAT 101 cihazı ve 01/20 serisi kalem grafit uçlar kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.1. Badem kabuğundan hazırlanan karbon malzeme ile modifiye edilen elektrotların ve yalın elektrodun 5,0 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} ve 0,1 M KCl içeren elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranışları (n=3).

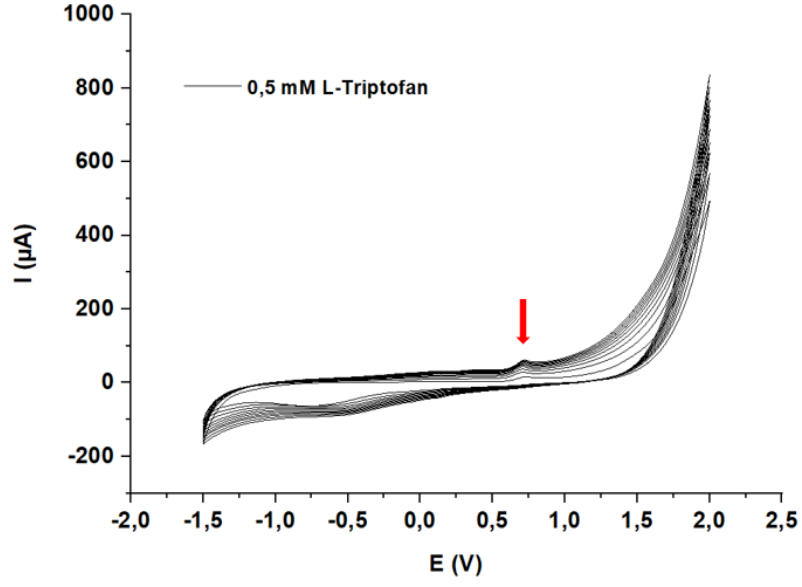


Şekil 4.2. Badem kabuğundan hazırlanan karbon malzeme ile modifiye edilen elektrotların ve yalın elektrodun 5,0 mM $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl içeren elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranışları (Her modifikasyon için iki tekrar yer almaktadır.).

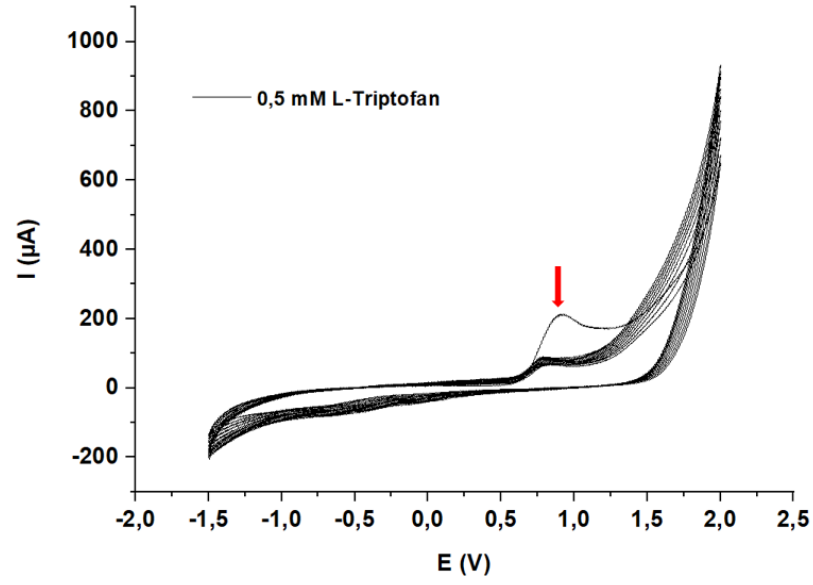
Daha sonra farklı modifikasyonlarla deneysel çalışmalara devam edilmiştir. Amaç modifiye elektrotlarla tekrarlanabilir ve iyileştirilmiş elektrokimyasal davranışlar elde etmektedir. Bu aşamada sadece kalem grafit elektrodun redoks probu içeren çözeltideki (5,0 mM $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ redoks probu ve 0,1 M KCl içeren elektrolit ortamı) davranışları her modifikasyondan sonra modifiye yüzeyin elektrokimyasal davranışı ile kıyaslanmıştır. Elektrokimyasal davranışlar dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri incelenen türe bağlı olarak anodik pik akımı (I_{pa}) ve katodik pik akımı (I_{pc}) değerlerinin ve ayrıca yükseltgenme pik potansiyeli (E_{pa}) ve indirgenme pik potansiyeli (E_{pc}) değerlerinin tespit edilebildiği kıymetli bir voltametri tekniğidir. Farklı modifikasyonların birbirleri ile kıyaslanmasına yardımcı olan ve bir karakterizasyon tekniği olarak da kullanılabilen bu yöntemde elektrokimyasal tersinirlik elektrot ile incelenen tür arasındaki elektron transfer kinetiğini işaret etmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarındaki artış da elektron transfer yeteneğini/özelliğini işaret etmektedir. Tersinir bir tepkime için anodik pik akım değerinin tam tersi işareti ile aynı değerlerde bir katodik pik akımı değeri de beklenmektedir [2, 3, 44-46]. Deneyler sırasında alınan dönüşümlü voltamogramlarda, $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ redoks çiftine ait belirgin yükseltgenme ve indirgenme pikleri gözlenmiştir. İlk modifikasyon DMF içinde 30 dk sonike edilerek hazırlanmış olan asetilen siyahı içerisinde bekletilerek modifiye edilen

elektrotlar üzerine olmuştur. Bu aşamada 10-30 dk sürelerde modifikasyon çalışmaları denenmiştir. Elektrotlar, etüvde 40 °C-50 °C arasında kurutulmuştur. Çok büyük farklılıklar olmamakla birlikte en iyi tekrarlanabilirliğin olduğu 20 dk'lık modifikasyon ile çalışmalar sürdürülmüştür. Bu çalışmalar önceki çalışmalarımızla da uyumludur [28]. Asetilen siyahı modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışlarının yalın elektroda göre daha iyi olduğu görülmüştür. Asetilen siyahı; termal stabilite, gözenekli yapı, yüksek saflık oranı, yüksek elektrik iletkenliği gibi özellikleriyle elektrokimyasal çalışmalar da dahil olmak üzere çeşitli alanlarda kullanımıyla karakteristik özelliklere sahiptir [62, 63].

Devamında, AB modifiye elektrotlar (AB/PGE'ler) ve sadece yalın elektrotlar (PGE'ler) üzerine bir amino asit olan L-triptofandan yola çıkarak farklı döngü sayılarında polimerik kaplama gerçekleştirilmiştir. Amino asitlerin fosfat tamponu ortamında elektrokimyasal olarak poliamino asitlere dönüştürüldüğü çalışmalar mevcuttur. Bu tarz çalışmalar fonksiyonel ve karbon temelli yapıların elektrot yüzeyinde oluşturulmasına hizmet eder [105-106]. Elektrokimyasal olarak polimerleştirilen bu amino asit çeşitli elektrotların modifikasyonunda kullanılmış ve elektroanalitik performansın iyileşmesine katkı sunmuştur [78, 92]. Bu çalışmalarda her iki koşulda da redoks probuna ait yükseltgenme-indirgenme davranışlarında iyileşmeler görülmüştür. Ancak, bu durumun deney koşullarına bağlı olduğu görülmüştür. Şekil 4.3'te PGE kullanılarak 0,5 mM L-triptofan derişiminde dönüşümlü voltametri kullanılarak yapılan bir elektropolimerizasyon eğrisi gösterilmektedir. Şekil 4.4'te AB/PGE kullanılarak 0,5 mM L-triptofan derişiminde 100 mV s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltametri kullanılarak yapılan bir elektropolimerizasyon eğrisi gösterilmektedir. Kullanılan döngü sayısı ise 10'dur. Her iki eğri incelendiğinde, görülen anodik pikler literatürde ortam pH'ına da bağlı olarak amino asit yükseltgenmesine atfedilmektedir ve primer amin oksidasyonu ile ilişkili olabileceği ifade edilmektedir [107, 108]. Bu eğrilerdeki davranış literatür ile paralellik içermektedir [105].



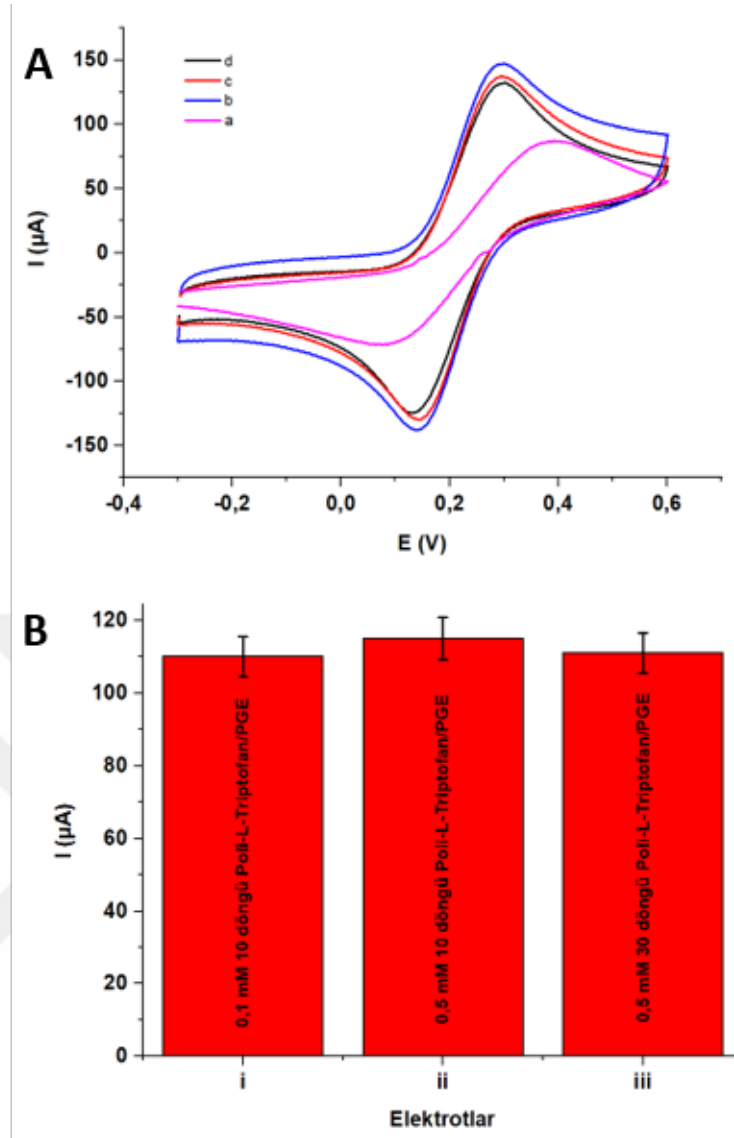
Şekil 4.3. PGE kullanılarak elde edilen L-triptofana ait elektrokimyasal polimerizasyon eğrisi (Döngü sayısı:10, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹).



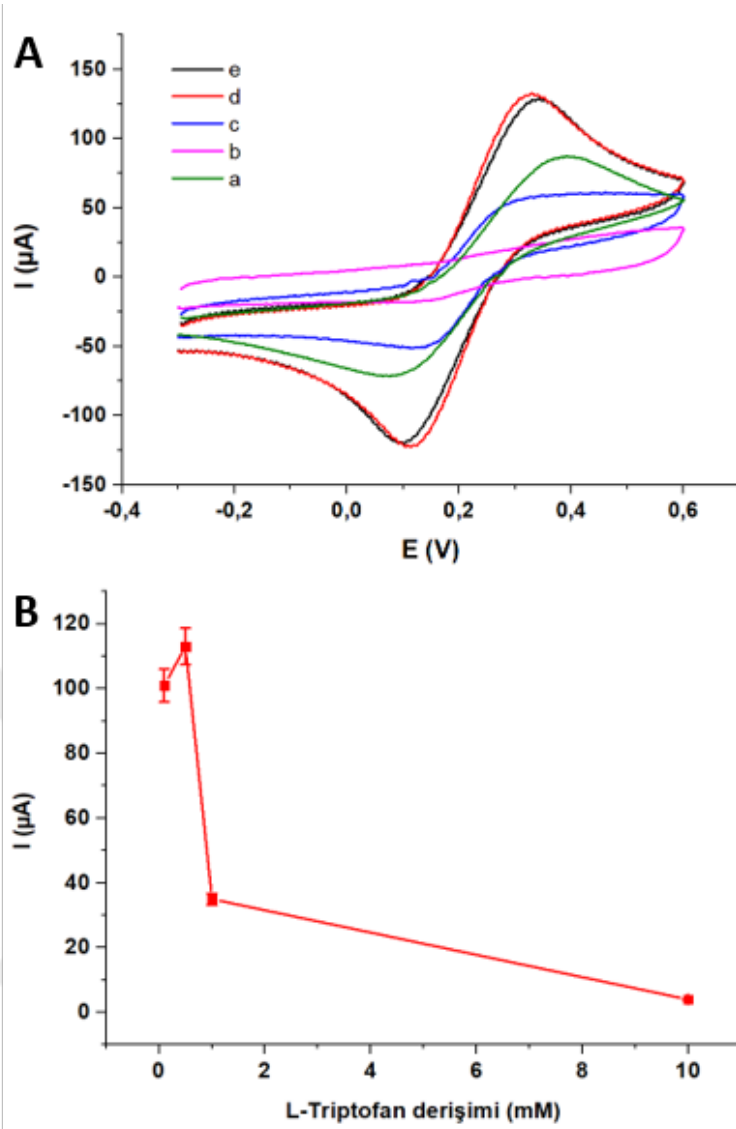
Şekil 4.4. AB/PGE kullanılarak elde edilen L-triptofana ait elektrokimyasal polimerizasyon eğrisi (Döngü sayısı:10, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹).

Yalın elektroda ve AB modifiye elektroda polimerik yapının kaplanması aşamasında farklı monomer derişimi ve döngü sayılarının elektrokimyasal davranışa etkisi incelenmiştir. Bu optimizasyon çalışmaları uygun deneysel koşulların oluşturulması adına önemli bir basamaktır. Şekil 4.5-A'da yalın elektrot (a), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektrot (b), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 30 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektrot (c) ve 0,1 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektrot (d)'a ait 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0,1 M KCl çözeltisinde alınmış dönüşümlü voltamogramlar gösterilmektedir. Modifiye elektrotlarda redoks probuna bağlı olarak elde edilen yükseltgenme pik akımları ise sütun grafikleri 3 deneyden elde edilen hata çubukları ile birlikte Şekil 4.5-B'de verilmektedir. Görüldüğü üzere modifikasyonlardan sonra grafit elektrodun elektrokimyasal davranışları iyileşmiştir: Redoks pik akımlarında artış bulunmaktadır ve sistem daha tersinir hale gelmiştir. 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda ait elektrokimyasal davranışta az da olsa daha iyi bir cevap olduğu görülmektedir. Düşük derişimde amino asitten yola çıkılarak yüzey modifikasyonu düşük döngü sayılarında yapılabilmektedir.

AB/PGE'lere de farklı amino asit derişimi ve döngülerde polimer biriktirilmesi yapılmıştır. Burada yine yukarıda yola çıkılan derişimler dahilinde ve daha yüksek derişimler kullanılarak bir optimizasyon çalışması yürütülmüştür. Şekil 4.6-A'da yalın elektrot (a), 10 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektrot (b), 1 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektrot (c) ve 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektrot (d) ve 0,1 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektrot (e)'a ait redoks probu içeren 0,1 M KCl çözeltisinde alınmış dönüşümlü voltamogramlar gösterilmektedir. Görüldüğü üzere belirli modifikasyonlardan sonra grafit elektrodun elektrokimyasal davranışları iyileşmiştir: Redoks pik akımlarında artış bulunmaktadır ve sistem daha tersinir hale gelmiştir. 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda ait elektrokimyasal davranışta daha iyi bir cevap olduğu görülmektedir. Derişik amino asit ile hazırlanan modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışları ise yalın elektroda kıyasla kötüleşmiştir. Bu durumun difüzyon kısıtlaması ile oluştuğu düşünülmektedir. Redoks çiftine ait yükseltgenme pik akım değerleri ise Şekil 4.6-B'de sunulmuştur.



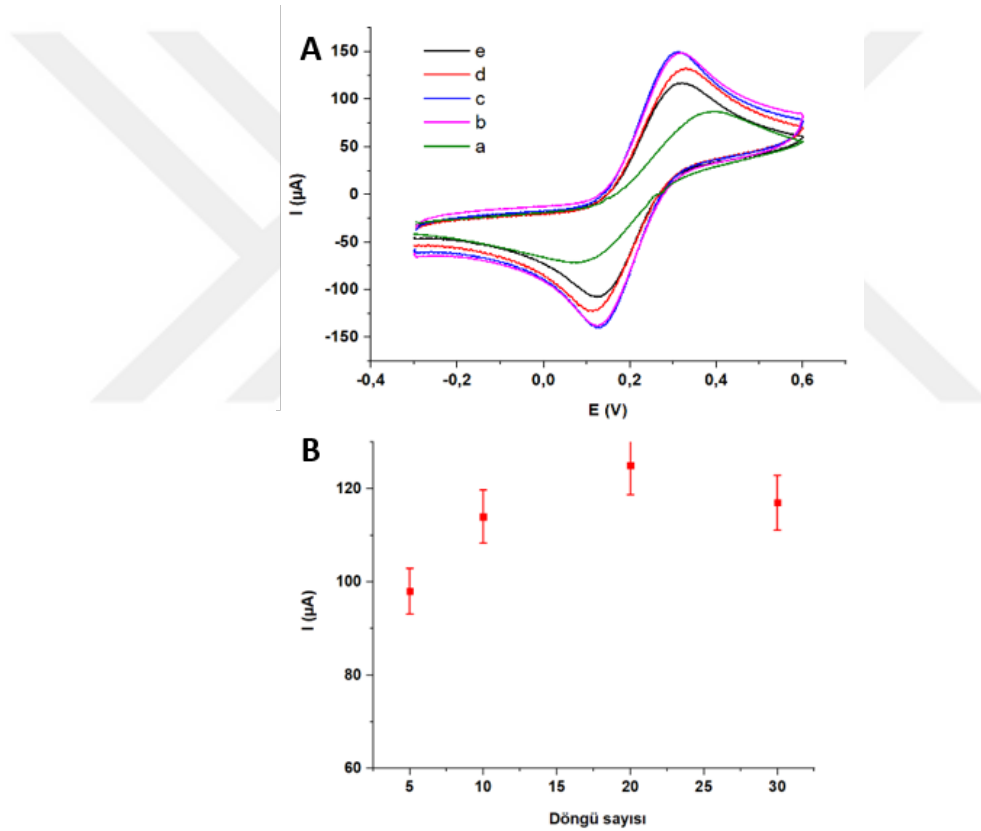
Şekil 4.5. A) Yalın elektroda (a), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (b), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 30 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (c) ve 0,1 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (d) ait redoks probu içeren 0,1 M KCl çözeltisinde alınan voltamogramlar. B) Modifiye elektrotlarda redoks probu için elde edilen yükseltgenme pik akım değerleri (n=3).



Şekil 4.6. A) Yalın elektroda (a), 10 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (b), 1 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (c), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (d) ve 0,1 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda ait redoks probu içeren 0,1 M KCl çözeltisinde alınan voltamogramlar. B) Modifiye elektrotlarda redoks probu için elde edilen yükseltgenme pik akım değerleri ($n=3$).

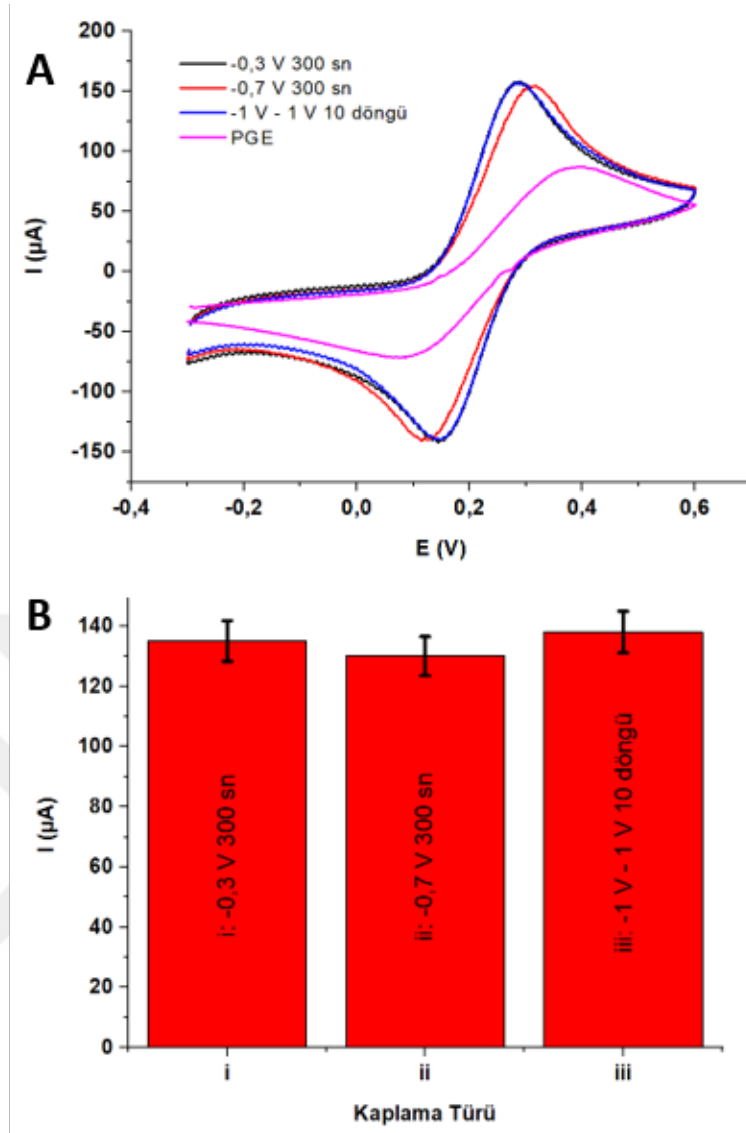
Diğer bir optimizasyon ise 0,5 mM L-triptofan kullanılarak farklı döngü sayıları ile elektropolimerizasyonun gerçekleştirilmesi olmuştur. Bu aşamada 5, 10, 20 ve 30 döngü sayıları kullanılarak kıyaslamalar yapılmıştır. Şekil 4.7-A'da yalın elektrot (a), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 30 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektrot (b), 0,5 mM L-

triptofan kullanılarak 20 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektrot (c), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektrot (d) ve 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 5 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektrot (e)'a ait redoks probu içeren 0,1 M KCl çözeltisinde alınmış dönüşümlü voltamogramlar gösterilmektedir. Şekil 4.7-B'de ise 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probuna ait yükseltgenme pik akım değerleri sunulmuştur. Görüldüğü üzere 5 döngü üzeri yapılan kaplamalarda birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu sebeple, bundan sonraki deneylerde 10 döngü ve ayrıca 20 döngü elektrokimyasal polimerizasyon koşulları ele alınmıştır.



Şekil 4.7. A) Yalın elektroda (a), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 30 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (b), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 20 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (c), 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 10 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda (d) ve 0,5 mM L-triptofan kullanılarak 5 döngü sayısında hazırlanmış modifiye elektroda ait redoks probu içeren 0,1 M KCl çözeltisinde alınan voltamogramlar. B) Döngü sayılarının redoks çiftinin yükseltgenme pik akımına etkisi (n=3).

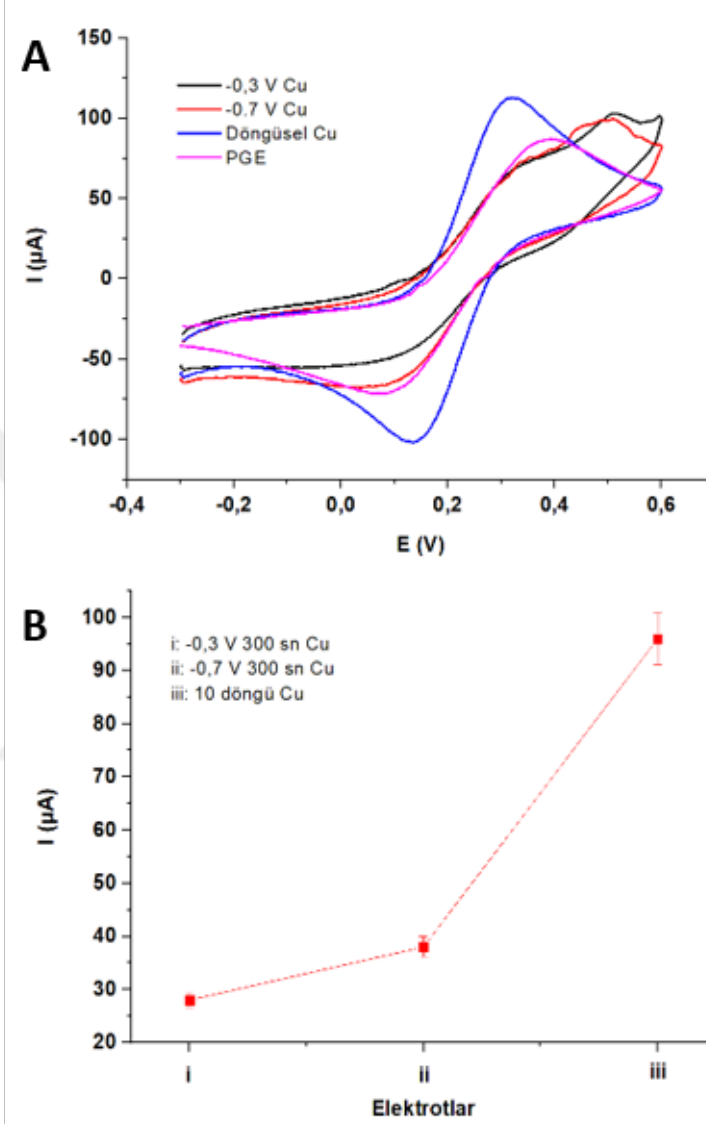
Devamında polimer/AB modifiye elektrotlar üzerine deneysel kısımda ayrıntıları verildiği üzere Au ve Cu temelli yapılar biriktirilmiştir [93-97]. Bu aşamada hedef; metal bazlı yapıları homojen bir biçimde karbon temelli yapıların üzerinde biriktirmek ve dağıtmaktır. Karbon temelli yapıların metal biriktirme için iyi bir destek materyali olması da amaçlanmıştır. Tekli metalik yapılar ve iki metalin bir arada olduğu bimetalik yapılar katalitik özellik, duyarlılığın artması, iyi seçicilik, kararlılık gibi avantajlar sağlayabilirler. Ayrıca, iyi bir eşleşme ile bimetalik türlerin veya metal bazlı türlerin aralarında oluşan sinerjistik etki ile elektrokimyasal performansta iyileşmeler görülebilir [93, 109]. Bu nedenle, iletkenliği ve elektron mobilitesi yüksek geçiş metallerinden Au ve Cu'ı ayrı ayrı ve ikili kombinasyonlarda biriktirmeye yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada; 0,3 V, -0,7 V'da belirli sürelerde kronoamperometrik yöntem ve -1,0 V ile +1,0 V arasında dönüşümlü voltammetri ile biriktirme denenmiştir. Şekil 4.8'de Au biriktirmenin türüne bağlı olarak modifiye elektrotların redoks probu varlığındaki dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılmıştır. Bu biriktirmeler metalik tür veya metal bazlı tür biriktirmede sıklıkla kullanılan -0,3 V ve -0,7 V sabit gerilimlerde kronoamperometri ve -1,0 V ile +1,0 V arasında 100 mV s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltametri teknikleri ile yapılmıştır. Şekilden görüldüğü üzere yalın elektroda göre tersinirlikte iyileşme ve redoks pik akımlarında ise artış görülmüştür. 3 farklı kaplamanın sonucunda ise elektrokimyasal davranışların birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.8-A'da kıyaslama için dönüşümlü voltamogramlar verilirken, Şekil 4.8-B'de modifiye elektrotlar ile redoks çözeltisinde elde edilen yükseltgenme pik akımlarının sütun grafikleri verilmektedir.



Şekil 4.8. A) Au biriktirme koşullarına göre elde edilen elektrotların dönüşümlü voltamogramları, B) Au biriktirme koşullarının redoks çiftinin yükseltgenme pik akımına etkisi (n=3).

Şekil 4.9’da Cu temelli yapı biriktirmenin türüne bağlı olarak modifiye elektrotların redoks probu varlığındaki dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılmıştır. Bu biriktirmeler de -0,3 V ve -0,7 V sabit gerilimlerde kronoamperometri ve -1,0 V ile +1,0 V arasında 100 mV s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametri teknikleri ile yapılmıştır. Şekilden görüldüğü üzere Cu temelli yapı biriktirmede dönüşümlü voltametri ile elde edilen modifiye elektrodun davranışında redoks probuna bağlı olarak iyileşme bulunmaktadır. Şekil 4.9-A’da kıyaslama için dönüşümlü voltamogramlar verilirken, Şekil 4.9-B’de modifiye elektrotlar ile redoks probu içeren 0,1 M KCl çözeltisinde elde

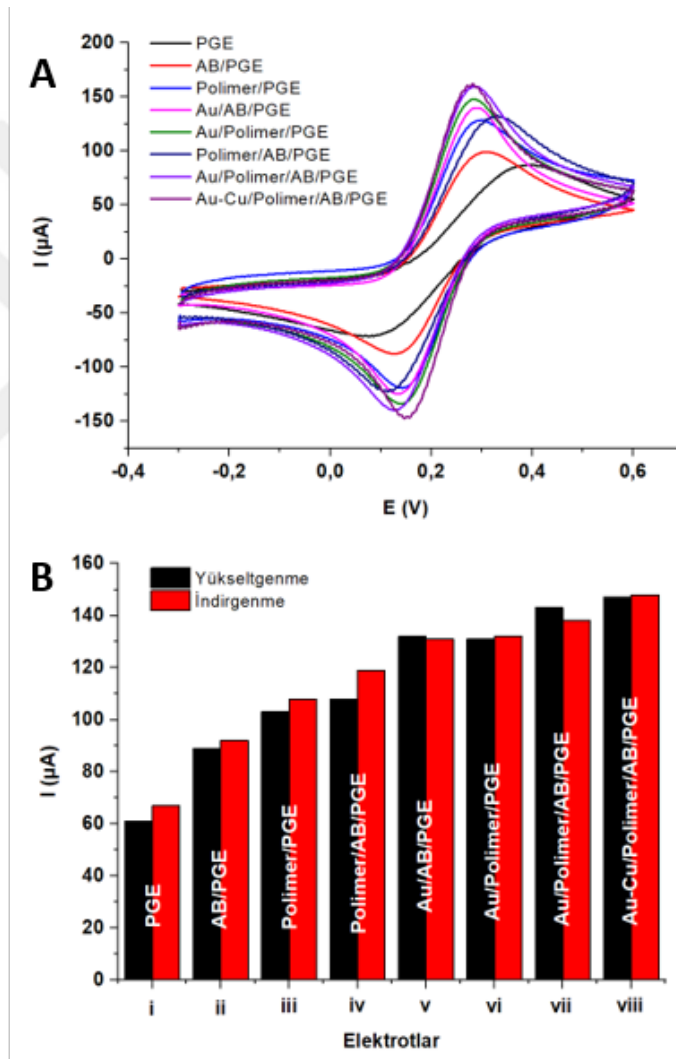
edilen yükseltgenme pik akımlarının değerleri grafiğe geçirilmiştir. Cu varlığında krontamperometri ile yapılan biriktirme sonuçlarında redoks probunun yükseltgenme davranışına ek bir davranış daha ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.9. A) Cu biriktirme koşullarına göre elde edilen elektrotların dönüşümlü voltamogramları, B) Cu biriktirme koşullarının redoks probunun yükseltgenme pik akımına etkisi (n=3).

Şekil 4.10-A'da tez sürecinde yapılan bütün elektrot modifikasyonları sonucunda elde edilen elektrokimyasal sonuçlar örtüştürülmüştür. Elde edilen redoks davranışlarına ait pik akım değerleri ise Şekil 4.10-B'de sütun grafiği şeklinde sunulmuştur. Çizelge 4.1 ise anodik ve katodik pik potansiyeli değerlerine ait farkı (ΔE) göstermektedir. Tüm bu

sonuçlar incelendiğinde, her modifikasyonun basamak basamak katkısı görülmektedir. Ayrıca, metalik ve bimetalik temelli biriktirme sonucu elde edilen modifiye elektrotlar ile en iyi pik akım değerleri ve tersinirlikler elde edilmiştir. Bu da çalışmada sistematik olarak grafit elektrotların katkılı bir şekilde oluşturulması hedefi ile örtüşmektedir. Bu elektrot modifikasyonlarının ise literatürde yer almaması yapılan çalışmalara özgünlük getirmektedir. Yapılan optimizasyon çalışmaları dahilinde bu modifikasyonlarda 10 döngü polimer kaplama ve -0,3 V'ta kronoamperometri ile metal temelli yapı biriktirme koşulları uygulanmıştır.



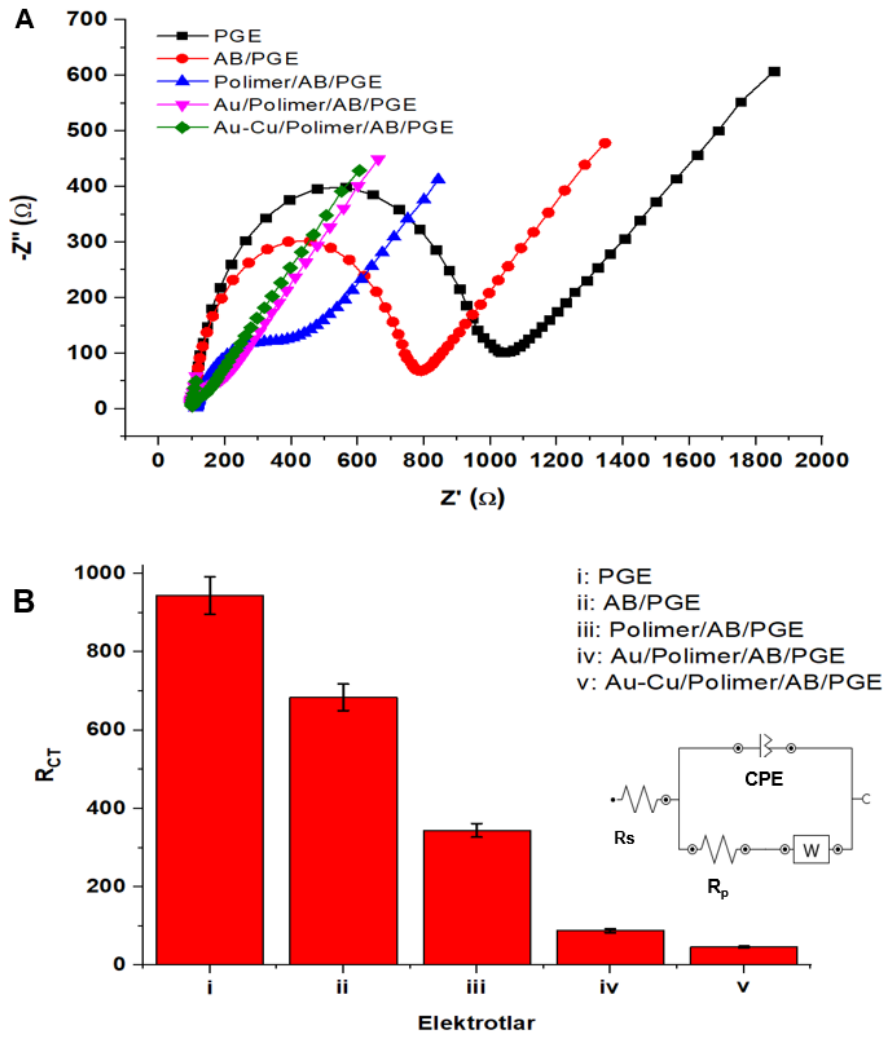
Şekil 4.10. A) Farklı modifikasyonlar sonucunda elde edilen katkılı elektrotların 5,0 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl içeren elektrolit ortamındaki dönüşümlü voltamogramları, B) Redoks probuna bağlı olarak elde edilen yükseltgenme-indirgenme pik akım değerleri ($n=3$).

Çizelge 4.1. Modifiye elektrotlar için elde edilen anodik ve katodik pik gerilim değerlerine ait fark (ΔE).

Elektrotlar	ΔE (V)
PGE	0,281
AB/PGE	0,166
Poli-L-Triptofan/PGE	0,139
Poli-L-Triptofan/AB/PGE	0,190
Au/AB/PGE	0,141
Au/Poli-L-Triptofan/PGE	0,136
Au/Poli-L-Triptofan/AB/PGE	0,146
Au-Cu/Poli-L-Triptofan/AB/PGE	0,114

Tekrarlanabilirliğin bir ölçütü olarak farklı elektrotlar için bağıl standart sapma (%RSD) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler yalın elektrot için %3,27; AB/PGE için %1,36; polimer/PGE için %1,98; polimer/AB/PGE için %2,58; Au/AB/PGE için %2,17; Au/polimer/PGE için %1,06; Au/polimer/AB/PGE için %1,18 ve Au-Cu/polimer/AB/PGE için %1,48'dir ($n=3$). ΔE (V) değerleri için standart sapma (s) değerleri ise 0,001 ile 0,006 arasında değişmektedir. Dönüşümlü voltametri ile yapılan karakterizasyonlardan sonra önemli bir karakterizasyon tekniği olarak kullanılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. EIS, elektrot-çözelti arayüzeyinde gerçekleşen tepkimeler neticesinde elektron transferine direncin tespit edilebildiği bir elektrokimyasal tekniktir. Bu bağlamda yüzeylerin elektron aktarım kolaylığı veya iletkenliği hakkında da bilgiler verebilir [49]. Bu deneyler sonucunda AB, polimerik yapı ve metal temelli katkılama sayesinde yük/elektron transfer direnci (R_{ct}) değerinin düştüğü ve modifikasyonlar ile elektron transfer özelliklerinin iyileştirildiği tespit edilmiştir. Bu durum metal temelli katkılama sonucunda elde edilen elektrotlarda ise en iyi seviyelere ulaşmıştır. Şekil 4.11-A'da farklı modifikasyonlar sonucunda redoks probu çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri bulunmaktadır. Şekil 4.11-B'de ise sütun grafiği şeklinde ortalama yük transfer direnç değerleri verilmiştir. En düşük R_{ct} Au-Cu katkılı elektrotta elde edilmiştir. Bimetalik temelli yapıların bu katkıyı sunduğu literatürde de bilinmektedir [109]. Bu deneyler de redoks probu içeren 0,1 M KCl ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11-B'de verilen

eşdeğer devrede yer alan; R_s ve R_p çözelti ve yük transferine bağlı direnci, W , Warburg direncini, Q ve CPE sabit faz elemanını göstermektedir.

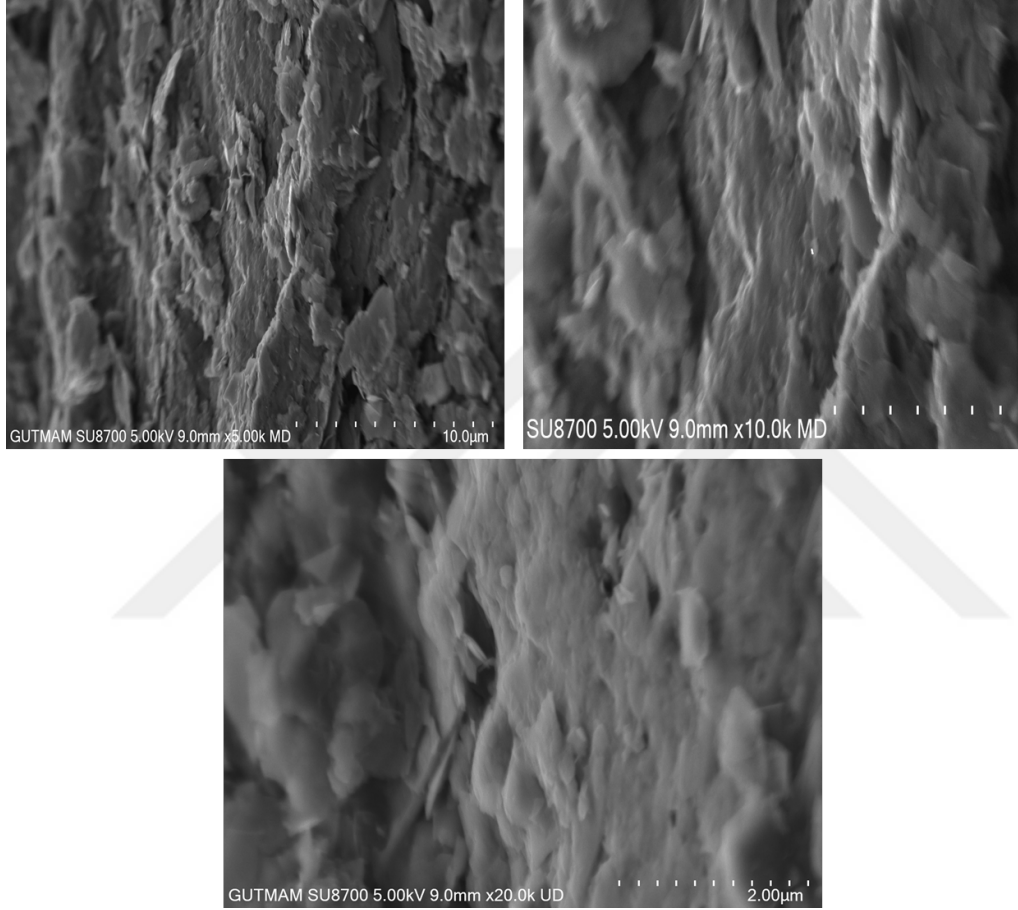


Şekil 4.11. A) Farklı modifikasyonlar sonucunda elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumları, B) 3 farklı deneyden elde edilen ortalama R_{ct} değerleri ve eşdeğer devre ($n=3$).

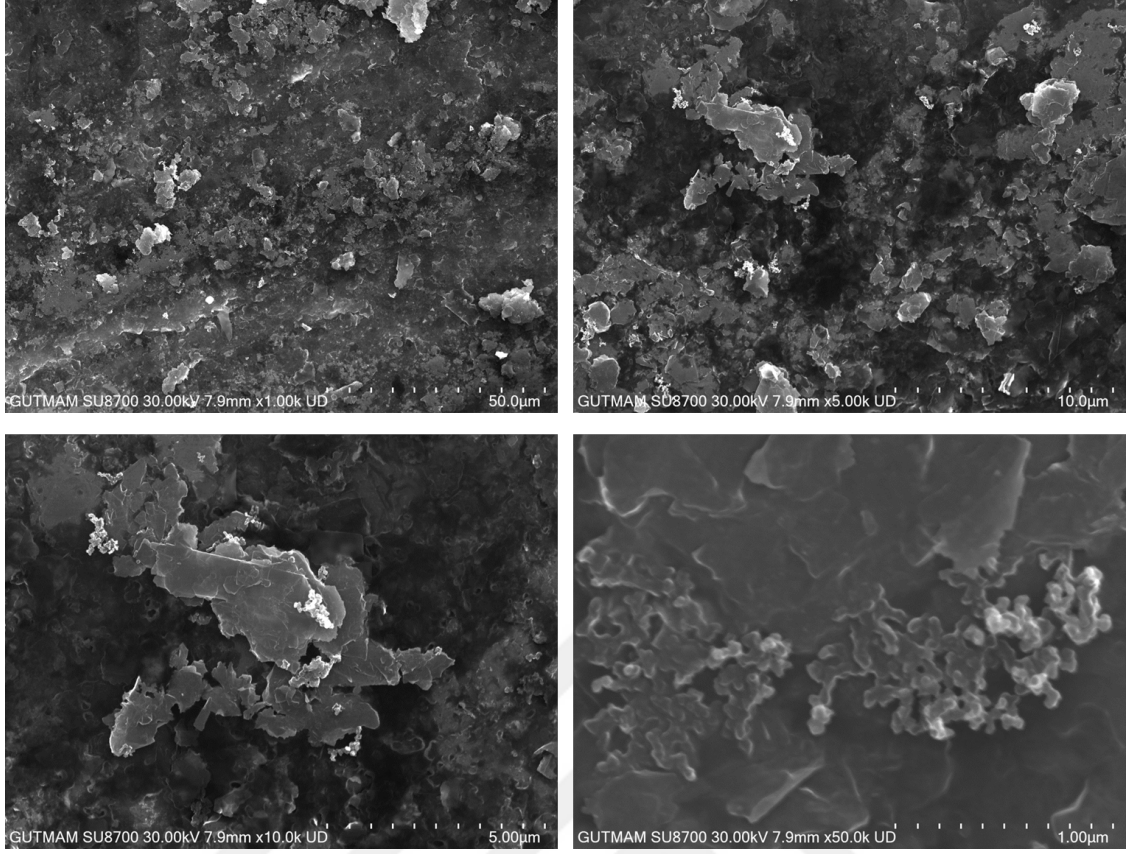
4.2. Hazırlanan Modifiye Elektrotların Morfolojik ve Elementel Dağılım Karakterizasyonları

Katkılı modifiye elektrotların morfolojik özellikleri SEM ile, elementel dağılımları ise EDX ile incelenmiştir. SEM görüntülerinden yapının morfolojisi, yüzeyin topografisi, malzemelerin şekli gibi tespitler yapılabilir [53, 54]. Şekil 4.12’de aktive edilmiş yalın elektroda ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden

grafit ucun nispeten pürüzsüz, tek düze yapısı görülmektedir. Şekil 4.13'te ise asetilen siyahı ile modifiye edilmiş yüzeye ait görüntüler farklı büyütme oranlarında gösterilmektedir. Asetilen siyahı ile modifikasyondan sonra yüzeyin morfolojisinin değiştiği ve yüzeyde farklı özelliklerin olduğu açıkça görülmüştür. Yüzeyde pürüzlülüğün arttığı değerlendirilmiştir.



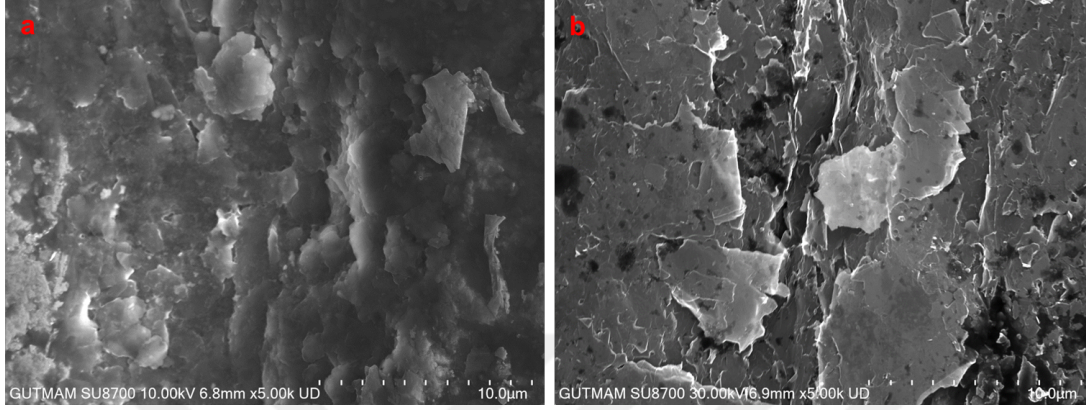
Şekil 4.12. Yalın elektroda ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (büyütme: 5.00k, 10.0k ve 20.0k).



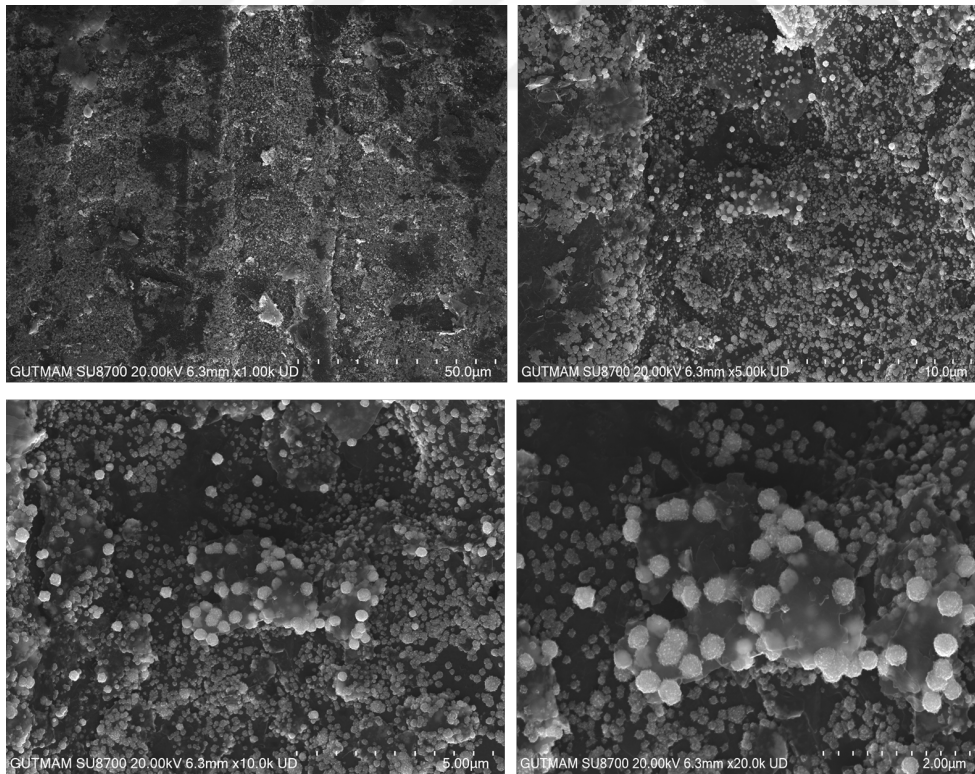
Şekil 4.13. AB/PGE'ye ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (büyütme: 1.00k, 5.00k, 10.0k ve 50.0k).

Şekil 4.14a ve b'de ise sırasıyla 20 döngü ve 10 döngüde kalem grafit üzerine kaplanan polimere ait görüntüler sunulmaktadır. Bu modifikasyonlarda da elektrot morfolojisinde farklılık meydana gelmiştir ve bu farklılaşma literatür ile uyumludur [105, 107]. Farklı döngü sayıları ele alındığında değişik topolojinin ortaya çıktığı tespit edilmektedir. Şekil 4.15'te -0,3 V'ta 300 sn kronoamperometri ile hazırlanan Au-Cu/polimer/AB/PGE'ye ait farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden bimetal temelli yapıların elektrot yüzeyine homojen ve yaklaşık olarak aynı büyüklüklerde başarılı bir şekilde kaplandıkları görülmektedir. Bu da modifikasyon sürecinin etkinliğini işaret etmektedir. Şekil 4.16'da -0,7 V'ta 300 sn kronoamperometri ile hazırlanan Au-Cu/polimer/AB/PGE'ye ait farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden de bimetal temelli yapıların elektrot yüzeyine homojen ve yaklaşık olarak aynı büyüklüklerde başarılı bir şekilde kaplandıkları görülmektedir. Bu kaplama parametresinde yüzeyin daha fazla metal bazlı yapı ile kaplandığı görülmektedir. Bu durumun agrege olabilecek partikül oluşumuna sebebiyet verebileceği

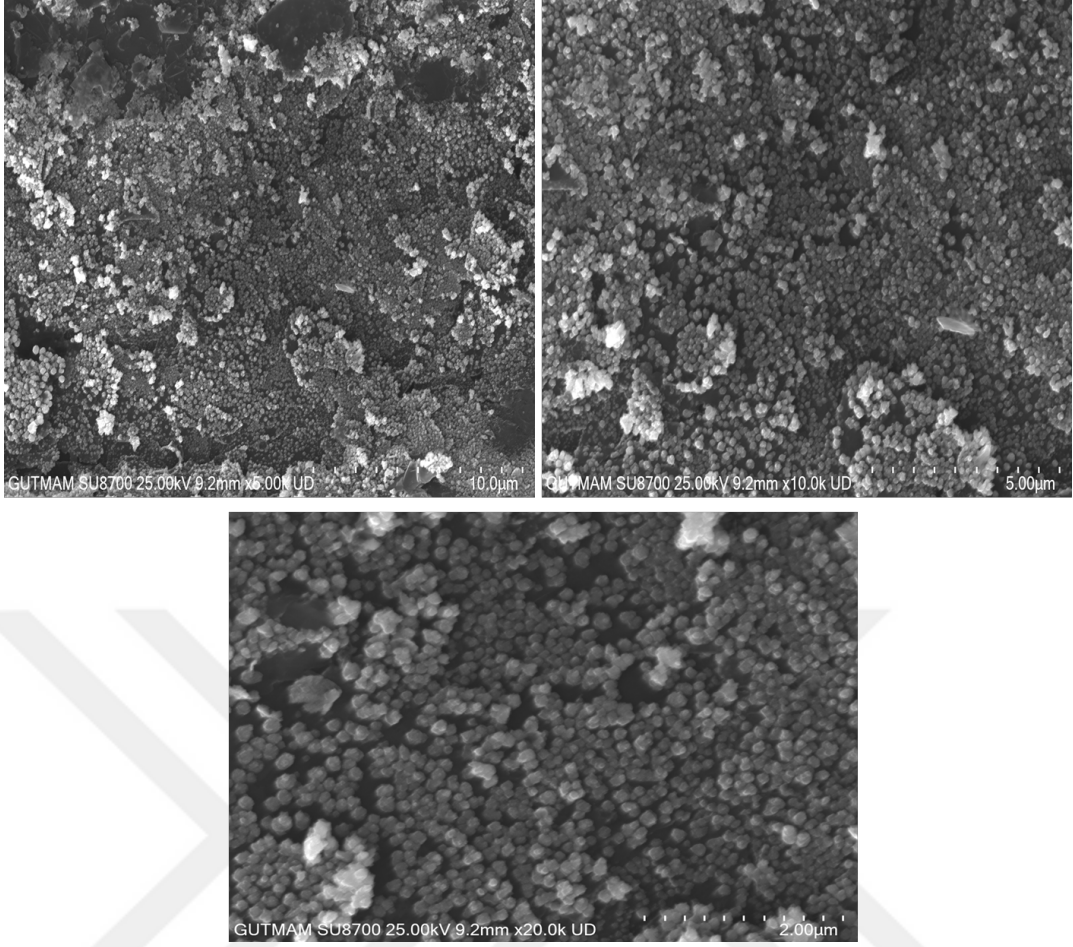
değerlendirilmiştir. -0,3 V'ta 300 sn kronoamperometri ile hazırlanan Au/polimer/AB/PGE'ye ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri de Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Bu görüntülerde de metal temelli yapının elektrot yüzeyine biriktirilebildiği görülmektedir.



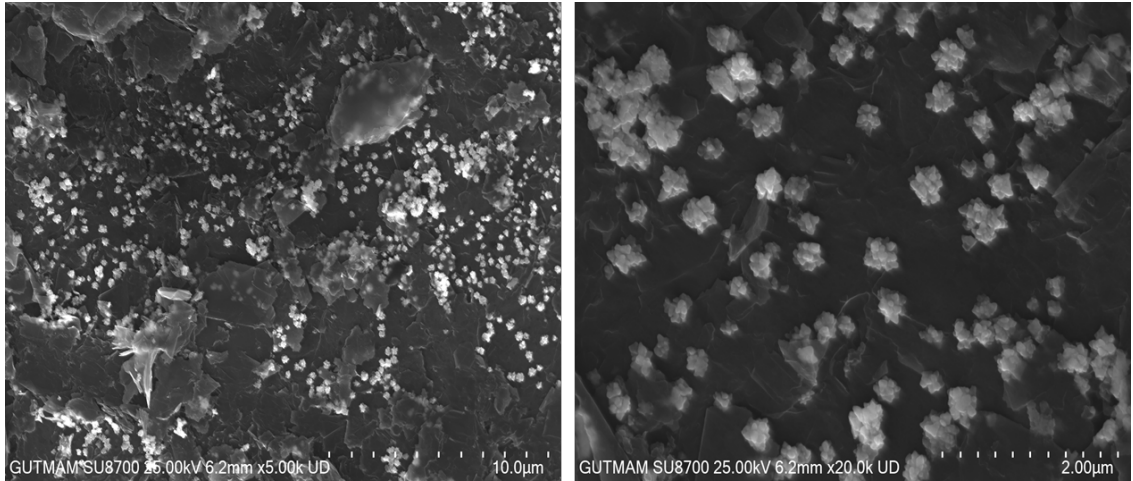
Şekil 4.14. 20 döngü ve 10 döngüde kalem grafit üzerine kaplanan polimere ait SEM görüntüleri (büyütme: 5.00k).



Şekil 4.15. -0,3 V'ta 300 sn kronoamperometri ile hazırlanan Au-Cu/polimer/AB/PGE'ye ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (büyütme: 1.00k, 5.00k, 10.0k ve 20.0k).

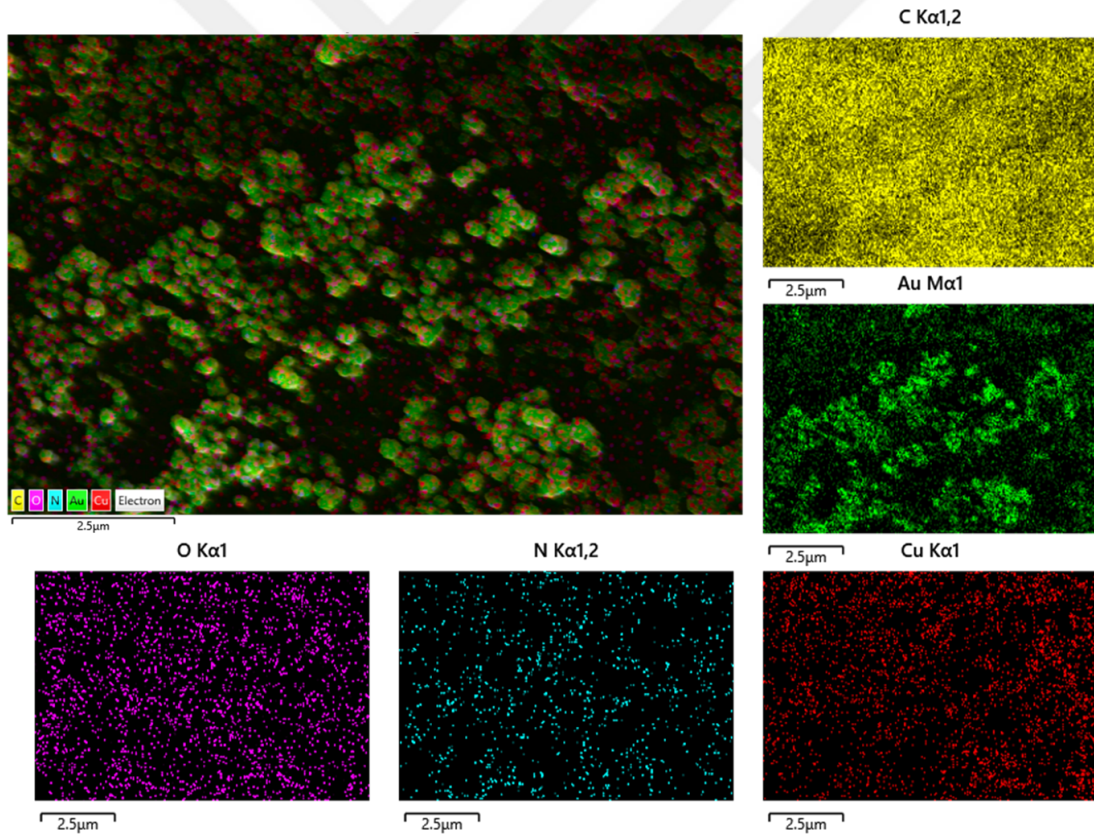


Şekil 4.16. -0,7 V'ta 300 sn kronoamperometri ile hazırlanan Au-Cu/polimer/AB/PGE'ye ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (büyütme: 5.00k, 10.0k ve 20.0k).

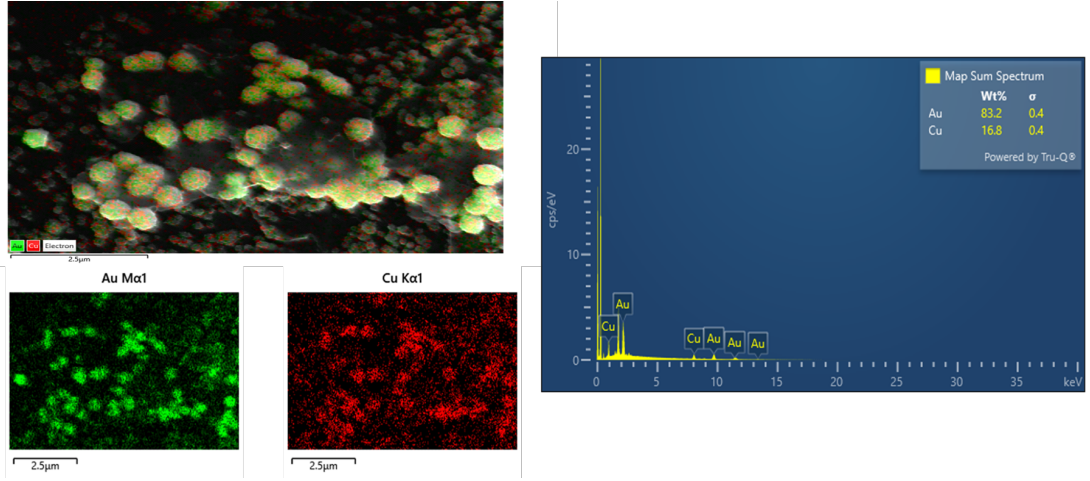


Şekil 4.17. -0,3 V'ta 300 sn kronoamperometri ile hazırlanan Au/polimer/AB/PGE'ye ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (büyütme: 5.00k, 10.0k ve 20.0k).

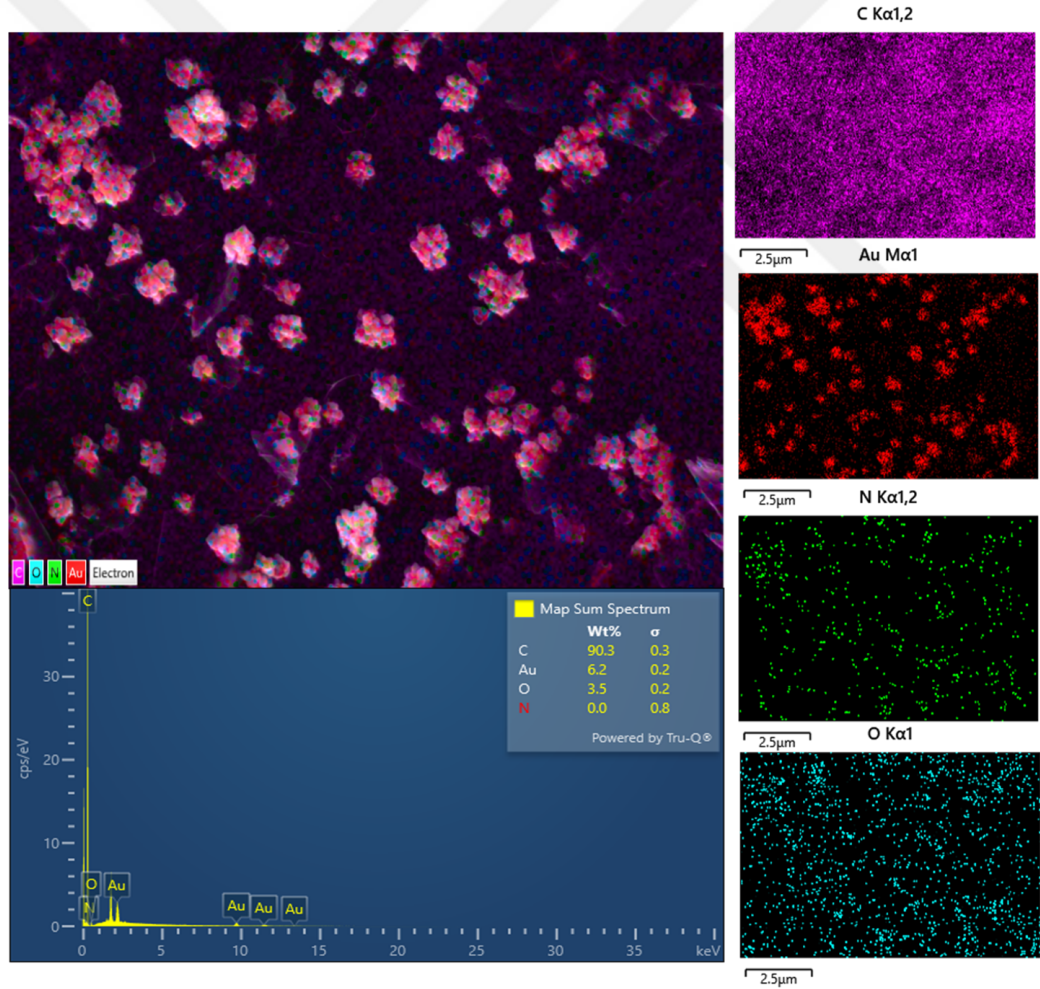
Yapılardaki Au, Cu ve C temelli katkıları görebilmek adına EDX analizinden faydalanılmıştır. Bu bağlamda EDX spektrumu ve haritalama sonuçları paylaşılmıştır. Şekil 4.18’de -0,3 V sabit gerilimde hazırlanan Au-Cu/polimer/AB/PGE’ye ait veriler sunulmaktadır. Görüldüğü gibi modifikasyon yapılarında bulunan C, O, Au ve Cu’nın yüzey morfolojisindeki varlığı ortaya konulmuştur. Şekil 4.19’de -0,3 V sabit gerilimde hazırlanan Au-Cu/polimer/AB/PGE’de nanopartikül üzerinden alınan nokta (point) EDX spektrumu ve ilgili elementel haritalama verilmektedir. Bu spektrumda nanoyapıdaki taneciklerin Au ve Cu kaynaklı olduğu net bir şekilde anlaşılmaktadır. Ayrıca küresel morfolojileri de açıkça görülmektedir. Şekil 4.20’de -0,3 V sabit gerilimde hazırlanan Au/polimer/AB/PGE’ye ait veriler sunulmaktadır. Bu spektrum ve haritalamadan da görüldüğü üzere modifikasyon yapılarında bulunan C, O ve Au’nın yüzey morfolojisindeki varlığı ortaya konulmuştur.



Şekil 4.18. Au-Cu/polimer/AB/PGE’ye ait EDX spektrumu ve haritalama sonuçları (-0,3 V sabit gerilimde hazırlanmıştır.).

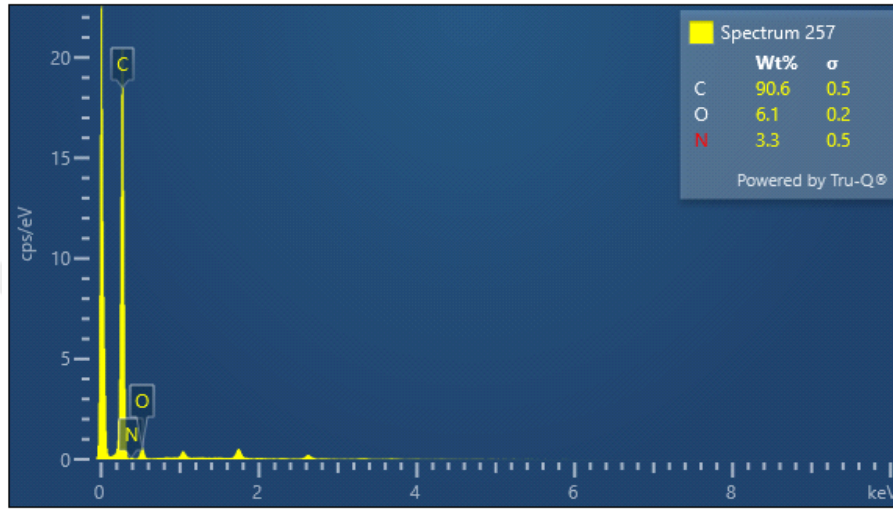


Şekil 4.19. Au-Cu/polimer/AB/PGE'ye ait tanecikli yapılardan alınan nokta (point) EDX spektrumu.



Şekil 4.20. Au/polimer/AB/PGE'ye ait EDX spektrumu ve haritalama sonuçları (-0,3 V sabit gerilimde hazırlanmıştır.).

Ayrıca son kontrol de sadece polimerik yapı ile kaplanan elektroda ait EDX spektrumu ile olmuştur. Şekil 4.21’de polimer kaplı elektroda ait spektrum sunulmaktadır. Polimerin yapısında bulunan C, O ve N yapılan genel taramada elementel olarak varlıklarını göstermişlerdir. Böylece, hazırlanan farklı elektrotlara ait yapılar SEM ve EDX ile de desteklenerek elektrokimyasal çalışmalara katkı sağlamıştır.



Şekil 4.21. Polimer/PGE’ye ait EDX spektrumu.

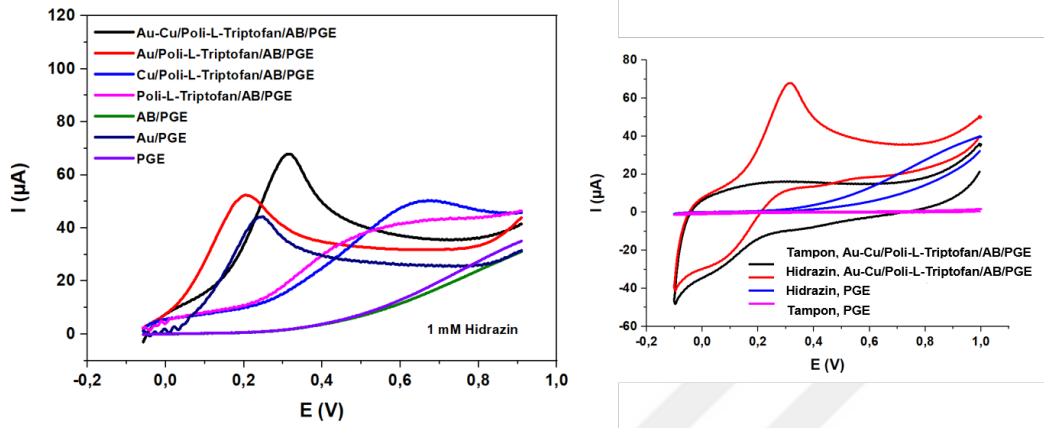
4.3. Modifiye Elektrotlar ile Elektroanalitik Uygulamalar

Tez çalışmalarının bu aşamasında hazırlanan katkılı elektrotların elektroanalitik uygulamalar için kullanım potansiyeli gösterilmiştir. Bu amaçla devamında enerji alanına da katkı sunabilme olasılığı nedeniyle hidrazin ve biyomedikal uygulamalara yönelik olarak ise folik asit hedef analitler olarak seçilmiştir.

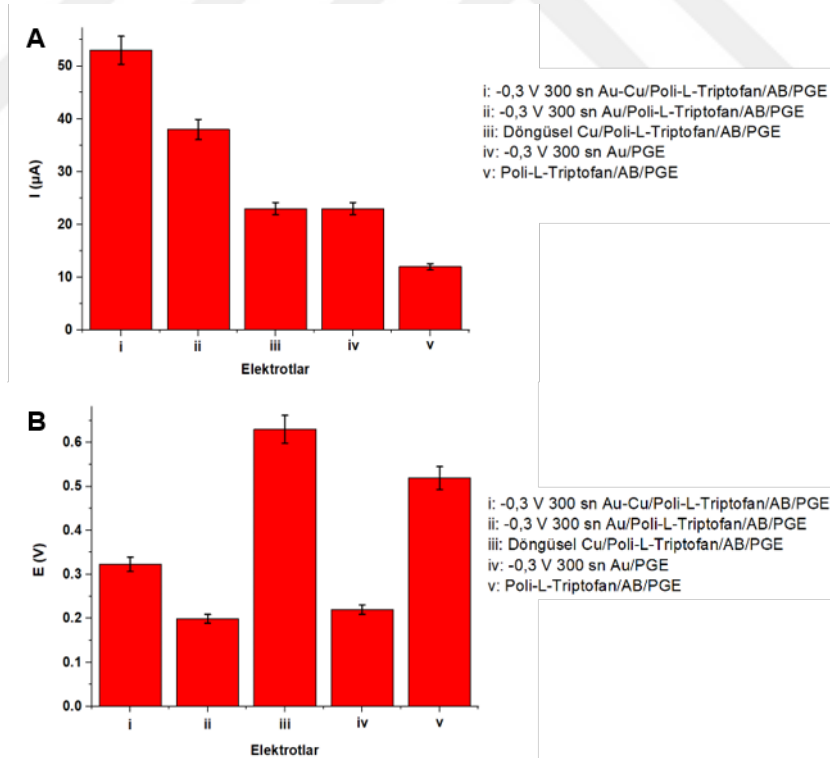
Hidrazin ile yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmektedir:

Hidrazinin elektrokimyasal davranışı olan bir moleküldür ve bu molekülün yükseltgenme davranışı literatürde sıklıkla çalışılmaktadır [39, 84-87]. Bu çalışmalarda elektrot modifikasyonunun önemi açıkça görülmektedir. Şekil 4.22’de pH 7,0 fosfat tamponunda hazırlanan 1 mM hidrazin varlığında tez kapsamında geliştirilmiş olan farklı modifikasyonlara sahip elektrotların dönüşümlü voltametrik davranışları (yükseltgenme bölgesi) görülmektedir. Bu aşamada yalın ve modifiye elektrotların tampon çözelti davranışları da yana eklenmiştir. Bu davranışlarda herhangi bir pik olmadığı

görülmektedir. Elde edilen hidrazine ait yükseltgenme pik akımları Şekil 4.23-A'da, pik potansiyelleri ise Şekil 4.23-B'de gösterilmektedir. En iyi pik akımı değeri Au-Cu varlığında elde edilirken, en iyi katalitik etki Au varlığında elde edilmiştir.

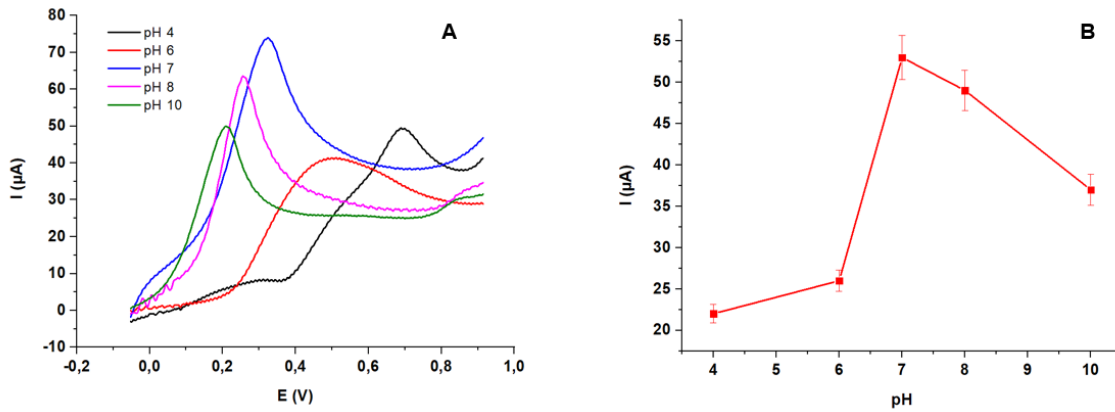


Şekil 4.22. pH 7,0 fosfat tamponunda hazırlanan 1 mM hidrazin varlığında tez kapsamında geliştirilmiş olan farklı modifikasyonlara sahip elektrotların dönüşümlü voltametik davranışları.



Şekil 4.23. 1 mM hidrazin varlığında tez kapsamında geliştirilmiş olan farklı modifikasyonlara sahip elektrotların dönüşümlü voltametri ile elde edilen A) yükseltgenme pik akımları, B) pik potansiyelleri (n=3).

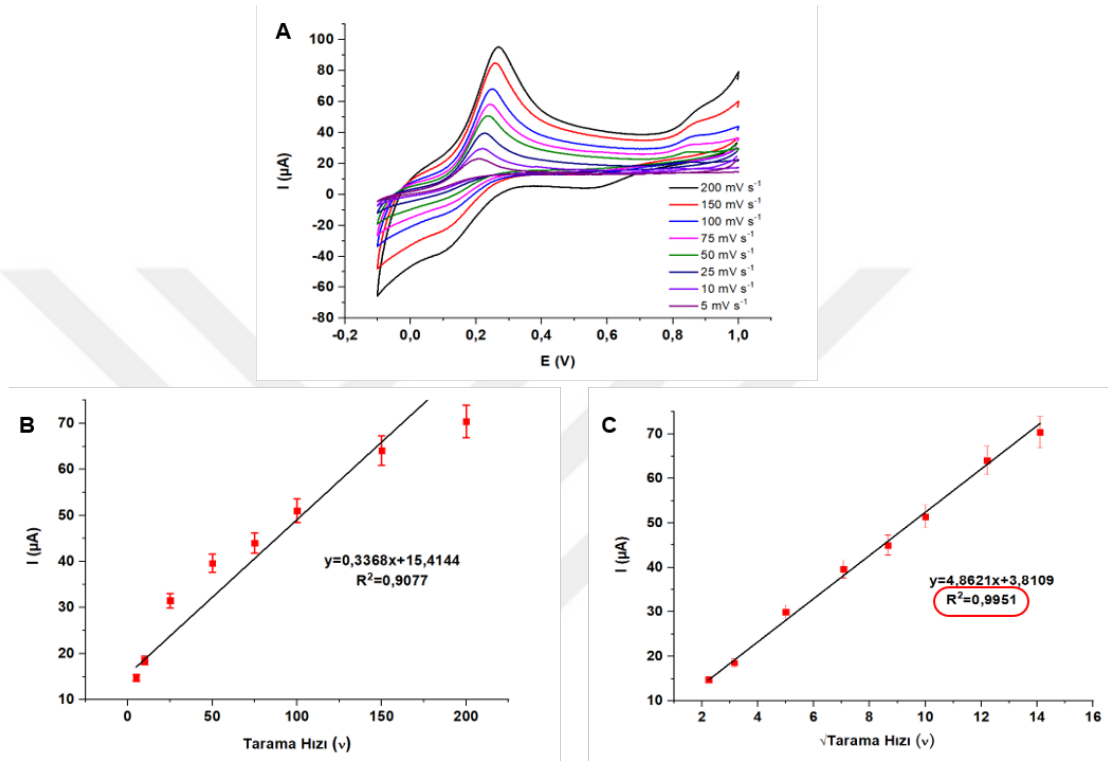
Hidrazinin tayininde optimum ortam şartlarının belirlenmesi için pH taraması da yapılmıştır. Hidrazinin yükseltgenmesi için ortam pH'ı önemlidir. Bunun için 50 mM olacak şekilde pH 4,0; 6,0; 7,0; 8,0 ve 10,0 fosfat tamponları hazırlanmıştır. Yalın elektrot üzerine asetilen siyahı modifikasyonu yapıldıktan sonra üzerine triptofan elektropolimerleştirilmiş ve onun üzerine de metal karışımları kronoamperometrik olarak biriktirilmiş ve modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Voltametrik hücreye farklı pH'larda tampon çözeltileri alınmış ve 5 dk boyunca çözeltilerden azot gazı geçirilmiştir. Bu çözeltilere 1 mM olacak şekilde hidrazinden eklenerek modifiye elektrotların hidrazine verdiği yanıtlar farklı pH ortamında değerlendirilmiştir. Şekil 4.24-A'de farklı pH ortamlarında modifiye elektrodun 1 mM hidrazine verdiği dönüşümlü voltametrik yanıtlar (yükseltgenme bölgesi) bulunmaktadır. Şekil 4.24-B'de oluşturulan grafikte farklı pH'lar için yükseltgenme pik akım değerleri bulunmaktadır. En yüksek pik akımının pH 7'de elde edildiği görülmektedir. Bu durum, ortam pH'ının hidrazinin pKa değeri (7,9) ile bağlantılı olduğunu işaret etmekte ve literatür ile deneysel olarak bulunan optimum pH 7,0 değerinin paralellliğini vurgulamaktadır [110, 111]. Ayrıca farklı metal biriktirme sürelerine göre cevaplar karşılaştırıldığında en iyi cevabın 300 sn'de elde edildiği bulunmuştur.



Şekil 4.24. A) Farklı pH değerleri için Au-Cu/polimer/AB/PGE'ye ait CV davranışı, B) Yükseltgenme pik akım değerleri (n=3).

Hidrazinin yükseltgenmesinin kinetik mekanizmasının belirlenmesi için tarama hızı çalışması yapılmıştır. Bunun için pH 7,0 fosfat tamponunda 1 mM hidrazin içerecek şekilde voltametrik hücre hazırlanmıştır. Bu hücreye modifiye elektrotlar daldırılmış ve farklı tarama hızları kullanılarak ($5-200 \text{ mV s}^{-1}$) 1 mM hidrazinin yükseltgenme davranışı

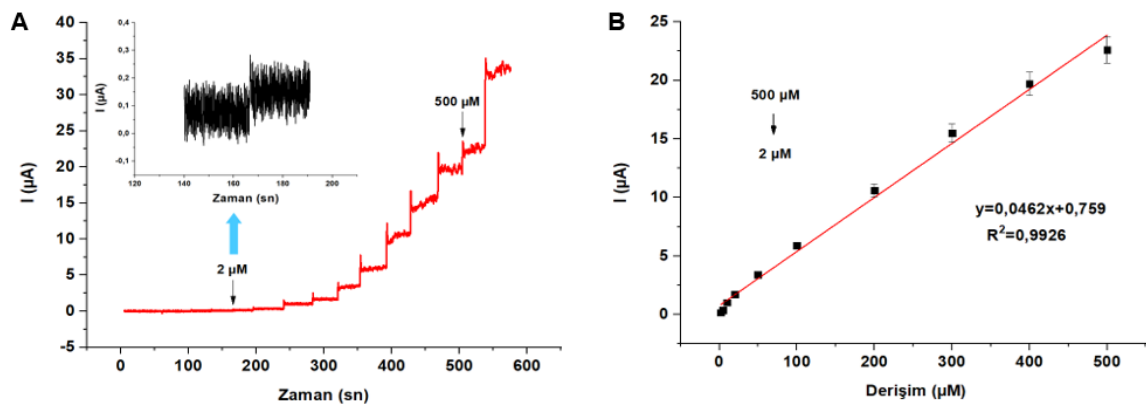
dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir (Şekil 4.25-A). Şekil 4.25-B ve Şekil 4.25-C’de görüldüğü gibi daha iyi lineer korelasyona sahip olan durumun tarama hızının kareköküne karşılık olduğu görülmüştür. Yani hidrazinin yükseltgenme pik akımı tarama hızının karekökü ile doğrusal artış göstermiştir. Bu da kütle transferinin çözelti/elektrot arayüzeyinde difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir [111, 112].



Şekil 4.25. A) Modifiye elektrodun farklı tarama hızlarındaki 1 mM hidrazindeki davranışları, B) Farklı tarama hızlarına karşılık akım grafiği, C) Farklı tarama hızlarının kareköküne karşılık akım grafiği (n=3).

Son olarak, metal katkılı elektrotlar ile amperometrik olarak hidrazin miktar tayini gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda en iyi katalitik etkiyi veren Au temelli katkılı elektrot kullanılmıştır. Au-Cu katkılı yapının da etkili bir performans sergileyebileceği ve her iki elektrot sistemi için de ayrıntılı optimizasyon çalışmaları ile analitik performansın iyileştirilebileceği öngörülmektedir. Şekil 4.26-A’da belirli derişimlerdeki hidrazin eklemeleri ile oluşturulmuş amperometrik cevap eğrisi verilmektedir. Şekil 4.26-B’de ise kalibrasyon grafiği sunulmuştur. Geliştirilen elektrodun 2 μM ile 500 μM derişim aralığında hidrazine karşı doğrusal cevap verdiği görülmüştür. LOD ise 1,1 μM olarak

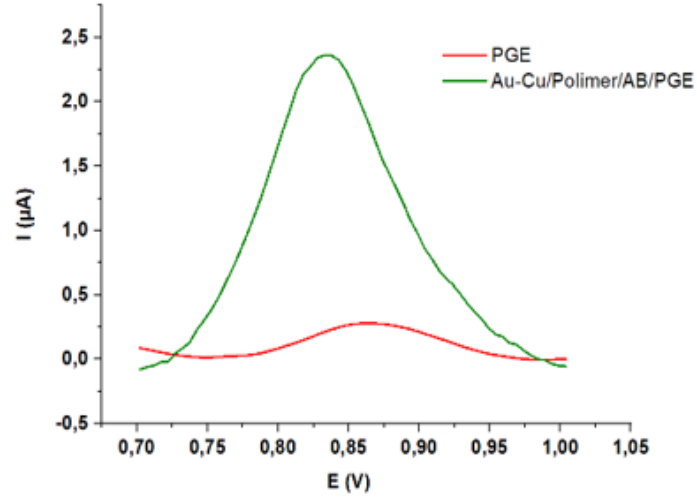
hesaplanmıştır. Bu doğrusal çalışma aralığı ve LOD değerleri literatür ile kıyaslanabilir seviyededir [39, 84-87, 113].



Şekil 4.26. A) Amperometrik cevap eğrisi, B) Kalibrasyon grafiği (n=3).

Folik asit ile yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmektedir:

Folik asit (FA), elektrokimyasal davranışı olan bir moleküldür ve bu molekülün yükseltgenme davranışı literatürde sıklıkla çalışılmaktadır [88, 89]. Bu çalışmalarda elektrot modifikasyonunun önemi açıkça görülmektedir. Şekil 4.27’de tez kapsamında geliştirilmiş olan Au-Cu/Polimer/AB/PGE’nin 10 μM folik asit varlığında göstermiş olduğu elektrokimyasal davranış, yalın elektrodun cevabı ile kıyaslanmıştır. Çalışmada hassas bir elektrokimyasal teknik olan diferansiyel puls voltametrisinden faydalanılmıştır. Alınan voltamogramlar incelendiğinde modifiye elektrot varlığında folik asite ait yükseltgenme pikinde hafif bir sola kayma ve yalın elektroda göre daha yüksek bir pik akımı elde edilmiştir. Bu sonuç gerekli optimizasyon çalışmaları ile de desteklenerek yüksek hassasiyette bir sensör platformu oluşturulabileceğini işaret etmektedir.



Şekil 4.27. pH 7,0 fosfat tamponunda hazırlanan 10 μM folik asit varlığında Au-Cu/Polimer/AB/PGE ve yalın elektrodun diferansiyel puls voltamogramları.

5. YORUM

Ülkemizde ve tüm dünyada bilim insanlarının dikkatini çeken ve endüstriyel uygulamalarda sıklıkla yer alan konulardan biri de kimya bilim dalı ve fizik, malzeme bilimi gibi disiplinlerin ortak bilgileri ile harmanlanmış olan elektrokimya alanı olmuştur. Bu alanda modifiye elektrotlar geliştirilerek elektrokimyasal hücrelerde farklı uygulamaların yapılması da araştırma-geliştirme yapan bilim insanı ve araştırmacıların ilgi alanına giren oldukça heyecan verici ve gelişime açık bir husustur. Elektrokimyada uygulama alanına göre istenilen özelliklerin kazandırılmasına imkan sunan katkılı, modifiye elektrotlar, bu yönüyle araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, katkılı modifiye elektrotların bir alt türü olan karbon bazlı katkılı modifiye elektrotlara ait tasarım, hazırlama aşamaları ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş olup karbon türevli malzeme olarak asetilen siyahı ve polimerik malzeme (poli-L-triptofan) tercih edilmiştir. Bu yapıların yine karbon temelli olan grafit yüzeylere modifikasyonu incelenmiştir. Asetilen siyahı için pasif adsorpsiyon gerçekleştirilirken, poli-L-triptofan modifikasyonu için dönüşümlü voltametriden faydalanılmıştır. Hazırlanan elektrotlara devamında katalitik etki veya biriktirme morfolojilerinin anlaşılabilmesi adına Au ve Cu metal tuzu biriktirme çözeltilerinden kronoamperometri ve dönüşümlü voltametri kullanılarak metal temelli yapı depozisyonu sağlanmıştır. Bu bağlamda, tekli ve bimetal temelli biriktirme gerçekleştirilmiştir. Karbon bazlı katkılı modifiye elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Yüzey morfolojileri ve elementel kompozisyon ise taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Literatürde tez içeriğinde sunulduğu gibi katkılı modifiye elektrot hazırlanmasında karbon malzeme, polimerik malzeme ve metalik malzeme kullanımları mevcuttur. Oluşturulan poli-L-triptofan/PGE, poli-L-triptofan/AB/PGE, Au/poli-L-triptofan/AB/PGE, Cu/poli-L-triptofan/AB/PGE ve Au-Cu/poli-L-triptofan/AB/PGE'ye ise literatürde rastlanmamıştır. Modifiye elektrotlar ile yapılan elektroanalitik uygulamalarda ise hidrazine ve folik asite cevaplar incelenmiştir. Her iki türe de metal temelli katkılı elektrotların hem katalitik anlamda hem de hassasiyet anlamında katkıları olduğu tespit edilmiştir. Hidrazin ile yapılan çalışmalar detaylandırılmıştır. Bu bağlamda da çalışmaların literatüre katkı sunma potansiyeli olduğu değerlendirilmiştir. Tez kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir:

- Oluşturulan elektrot sistemleri: AB/PGE, poli-L-triptofan/PGE, poli-L-triptofan/AB/PGE, Au/poli-L-triptofan/AB/PGE, Cu/poli-L-triptofan/AB/PGE ve Au-Cu/poli-L-triptofan/AB/PGE'dir. Bu modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışları kıyaslandığında en iyi cevapların Au-Cu/poli-L-triptofan/AB/PGE ve Au/poli-L-triptofan/AB/PGE'de elde edildiği görülmüştür. Bu değerlendirmede CV ve EIS cevaplarından faydalanılmıştır.
- SEM görüntülerinden her modifikasyondan sonra yüzey morfolojisinin değiştiği tespit edilmiştir. Metal temelli türlerin nanoboyutlarda karbon temelli yapılarda homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Ayrıca elementel kompozisyonlar yapıların aydınlatılmasını desteklemiştir.
- Au-Cu/poli-L-triptofan/AB/PGE ve Au/poli-L-triptofan/AB/PGE'lerin hidrazine daha iyi yanıt verdiği tespit edilmiştir. Hidrazine ait yükseltilme piki en iyi bu elektrotlarda elde edilmiştir. Ayrıca Au varlığında elektrokatalitik etkinin özellikle arttığı görülmektedir. Hazırlanan Au/poli-L-triptofan/AB/PGE hidrazine 2 μ M ile 500 μ M doğrusal çalışma aralığında cevap vermiştir. Bu aralık literatür ile kıyaslanabilir seviyededir [39, 84-87, 113].
- Au-Cu/poli-L-triptofan/AB/PGE'nin 10 μ M folik asit varlığında yalın elektroda göre oldukça hassas cevap verdiği de görülmüştür. Bu deneme elde edilen modifiye elektrotların folik asit tayininde kullanım potansiyelini işaret etmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] V.S. Bagotsky, Fundamentals of Electrochemistry, 2. Baskı, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., **2006**.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, H.S. White, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Ltd, **2022**.
- [3] J. Wang, Analytical Electrochemistry, 3. Baskı, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2006**.
- [4] S. Głab, A. Hulanicki, G. Edwall, F. Ingman, Metal-metal oxide and metal oxide electrodes as pH sensors. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 21(1) (**1989**) 29-47.
- [5] F. Kuralay, S. Campuzano, D.A. Haake, J. Wang, Highly sensitive disposable nucleic acid biosensors for direct bioelectronic detection in raw biological samples. Talanta, 85(3) (**2011**) 1330-1337.
- [6] L.D. Chakkarapani, Z. Bytešníková, L. Richtera, M. Brandl, Selective and sensitive determination of phenolic compounds using carbon screen printing electrodes modified with reduced graphene oxide and silver nanoparticles. Applied Materials Today, 37 (**2024**) 102113.
- [7] S. Tajik, H. Beitollahi, F. Garkani Nejad, I. Sheikh Shoaie, M.A. Khalilzadeh, M. Shahedi Asl, Q. Van Le, K. Zhang, H. Won Jang, M. Shokouhimehr, Recent developments in conducting polymers: Applications for electrochemistry. RSC Advances, 10 (**2020**) 37834-37856.
- [8] K. Mahato, J. Wang, Electrochemical sensors: From the bench to the skin. Sensors and Actuators B: Chemical, 344 (**2021**) 130178.
- [9] Q. Chen, X. Tan, Y. Liu, S. Liu, M. Li, Y. Gu, P. Zhang, S. Ye, Z. Yang, Y. Yang, Biomass-derived porous graphitic carbon materials for energy and environmental applications. Journal of Materials Chemistry A, 8 (**2020**) 5773-5811.
- [10] José M.R. Flauzino, Emily P. Nguyen, Q. Yang, G. Rosati, David Panáček, A.G. Brito-Madurro, J.M. Madurro, A. Bakandritsos, M. Otyepka, Arben Merkoçi, Label-free and reagentless electrochemical genosensor based on graphene acid for meat adulteration detection. Biosensors and Bioelectronics, 195 (**2022**) 113628.

- [11] C. Ariño, C.E. Banks, A. Bobrowski, R.D. Crapnell, A. Economou, A. Królicka, C. Pérez-Ràfols, D. Soulis, J. Wang, Electrochemical stripping analysis. *Nature Reviews Methods Primers*, 2 **(2022)** 62.
- [12] S. Tajik, H. Beitollahi, R. Hosseinzadeh, A.A. Afshar, R.S. Varma, H.W. Jang, M. Shokouhimehr, Electrochemical detection of hydrazine by carbon paste electrode modified with ferrocene derivatives, ionic liquid, and CoS₂-carbon nanotube nanocomposite. *ACS Omega*, 6(7) **(2021)** 4641-4648.
- [13] J. Lv, L. Yin, X. Chen, I. Jeerapan, C.A. Silva, Y. Li, M. Le, Z. Lin, L. Wang, A. Trifonov, S. Xu, S. Cosnier, J. Wang, Wearable biosupercapacitor: Harvesting and storing energy from sweat. *Advanced Functional Materials*, 31(38) **(2021)** 2102915.
- [14] S. Motia, B. Bouchikhi, E. Llobet, N. El Bari, Synthesis and characterization of a highly sensitive and selective electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer with gold nanoparticles modified screen-printed electrode for glycerol determination in wastewater. *Talanta*, 216 **(2020)** 120953.
- [15] B. Chen, Y. Zhang, L. Lin, H. Chen, M. Zhao, Au nanoparticles @metal organic framework/polythionine loaded with molecularly imprinted polymer sensor: Preparation, characterization, and electrochemical detection of tyrosine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 863 **(2020)** 114052.
- [16] F. Bettazzi, C. Ingrosso, P.S. Sfragano, V. Pifferi, L. Falciola, M.L. Curri, I. Palchetti, Gold nanoparticles modified graphene platforms for highly sensitive electrochemical detection of vitamin C in infant food and formulae. *Food Chemistry*, 344 **(2021)** 128692.
- [17] Y. Xue, Q. Hassan, M. Noroozifar, R.M.A. Sullan, Microfluidic flow injection analysis system for the electrochemical detection of dopamine using diazonium-grafted copper nanoparticles on multi-walled carbon nanotube-modified surfaces. *Talanta*, 266 **(2024)** 125030.
- [18] S.B. Prasanna, A.A. Jagtap, G.S. Kumar, K.S. Ningappa, Y.-C. Lin, Y.-C. Lu, R. Sakthivel, T.-Y. Liu, R.-J. Chung, A developed highly selective and sensitive electrochemical sensor using gold nanoparticles on cerium stannate/MXene as an electrode matrix for detection of metol in various environmental and biological samples. *Electrochimica Acta*, 499 **(2024)** 144703.

- [19] S. Bonaldo, L. Franchin, G. Rosati, A. Merkoçi and A. Paccagnella, Multiphysics modeling of the electrochemical response of screen-printed electrodes for sensing applications. *IEEE Sensors Journal*, 24(15), **(2024)** 23960-23967.
- [20] D.R. Crow, *Principles and Applications of Electrochemistry*, 4. Baskı, Routledge, **2017**.
- [21] H. Lv, Q. Pan, Y. Song, X.-X. Liu, T. Liu, A review on nano-/microstructured materials constructed by electrochemical technologies for supercapacitors. *Nano-Micro Letters*, 12 **(2020)** 118.
- [22] W. Zhao, Q. Dong, Iridium oxide and cobalt hydroxide microfluidic-based potentiometric pH sensor. *Microchimica Acta*, 190 **(2023)** 457.
- [23] L.H.B. Vidotto, D.W. Junior, L.T. Kubota, A simple and low-cost portable potentiostat with real-time data sharing for wireless electrochemical analyses. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 937 **(2023)** 117414.
- [24] N. Pekmez Özçiçek, K. Pekmez, R. Holze, A. Yıldız, Spectroelectrochemical investigations of aniline–thiophene copolymers in acetonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(12) **(2003)** 3417-3423.
- [25] D. Pavlov, B. Monahov, Temperature dependence of the oxygen evolution reaction on the Pb /PbO₂ electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(1) **(1998)** 70.
- [26] R. Porada, N. Wenninger, C. Bernhart, K. Fendrych, J. Kochana, B. Baś, K. Kalcher, A. Ortne, Targeted modification of the carbon paste electrode by natural zeolite and graphene oxide for the enhanced analysis of paracetamol. *Microchemical Journal*, 187 **(2023)** 108455.
- [27] L. Yin, M. Cao, K.N. Kim, M. Lin, J.-M. Moon, J.R. Sempionatto, J. Yu, R. Liu, C. Wicker, A. Trifonov, F. Zhang, H. Hu, J.R. Moreto, J. Go, S. Xu, J. Wang, A stretchable epidermal sweat sensing platform with an integrated printed battery and electrochromic display. *Nature Electronics*, 5 **(2022)** 694-705.
- [28] H.K. Kaya, N. Haghmoradi, B. Yarar Kaplan, F. Kuralay, Platinum nanoparticles loaded carbon black: reduced graphene oxide hybrid platforms for label-free electrochemical DNA and oxidative DNA damage sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 910 **(2022)** 116180.

- [29] D. Shukla, Y. Liu, Y. Zhu, Eco-friendly screen printing of silver nanowires for flexible and stretchable electronics. *Nanoscale*, 15 (2023) 2767-2778.
- [30] Md. R. Akanda, M. Sohail, Md. A. Aziz, A.-N. Kawde, Recent advances in nanomaterial-modified pencil graphite electrodes for electroanalysis. *Electroanalysis*, 28(3) (2016) 408-424.
- [31] M.A. Güngör, H.K. Kaya, F. Kuralay, WS₂ integrated PEDOT:PSS interface as a sensitive and selective voltammetric epirubicin detection platform and a functional actuator. *Surfaces and Interfaces*, 30 (2022) 101839.
- [32] L. Castanheira, L. Dubau, M. Mermoux, G. Berthomé, N. Caqué, E. Rossinot, M. Chatenet, F. Maillard, Carbon corrosion in proton-exchange membrane fuel cells: From model experiments to real-life operation in membrane electrode assemblies. *ACS Catalysis*, 4(7) (2014) 2258-2267.
- [33] C. Zhu, D. Du, A. Eychmüller, Y. Lin, Engineering ordered and nonordered porous noble metal nanostructures: Synthesis, assembly, and their applications in electrochemistry. *Chemical Reviews*, 115(16) (2015) 8896-8943.
- [34] T.-T. Li, L. Ling, M.-C. Lin, H.-K. Peng, H.-T. Ren, C.-W. Lou, J.-H. Lin, Recent advances in multifunctional hydroxyapatite coating by electrochemical deposition. *Journal of Materials Science*, 55(15) (2020) 6352-6374.
- [35] X. Fan, G. Wei, X. Quan, Carbon nanomaterial-based membranes for water and wastewater treatment under electrochemical assistance. *Environmental Science: Nano*, 10 (2023) 11-40.
- [36] A. Kaboli, N. Esfandiari, G.B. Darband, R. Sharifi, M. Aliofkhazraei, A.S. Rouhaghdam, Electrodeposition of Fe-Co-Ni coating by cyclic voltammetry for efficient hydrogen production. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 958 (2024) 118151.
- [37] H.K. Kaya, S. Cinar, G. Altundal, Y. Bayramlı, C. Unaleroglu, F. Kuralay, A novel design thia-bilane structure-based molecular imprinted electrochemical sensor for sensitive and selective dopamine determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 346 (2021) 130425.
- [38] S. Zhao, L. Wang, T. Wang, Q. Han, S. Xu, A high-performance hydrazine electrochemical sensor based on gold nanoparticles/single-walled carbon

- nanohorns composite film. *Applied Surface Science*, 369 **(2016)** 36-42.
- [39] H.A. Rahman, M. Rafi, B.R. Putra, W.T. Wahyuni, Electrochemical sensors based on a composite of electrochemically reduced graphene oxide and PEDOT:PSS for hydrazine detection. *ACS Omega*, 8(3) **(2023)** 3258-3269.
- [40] S.M. Garcia, A. Wong, S. Khan, M.D.P.T. Sotomayor, A simple, sensitive and efficient electrochemical platform based on carbon paste electrode modified with $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIP}$ and graphene oxide for folic acid determination in different matrices. *Talanta*, 229 **(2021)** 122258.
- [41] H.A. Silva-Neto, P.J.S. Barbeira, W.K.T. Coltro, E. Piccin, 3D printing of electrochemical cell for voltammetric detection and photodegradation monitoring of folic acid in juice samples. *Food Chemistry*, 444 **(2024)** 138677.
- [42] X. Zheng, S. Khaoulani, N. Ktari, M. Lo, A.M. Khalil, C. Zerrouki, C. Zerrouki, N. Fourati, M.M. Chehimi, Towards clean and safe water: A review on the emerging role of imprinted polymer-based electrochemical sensors. *Sensors*, 21(13) **(2021)** 4300.
- [43] H.W. Wang, C. Bringans, A.J. Hickey, J.A. Windsor, P.A. Kilmartin, A.R. Phillips, Cyclic voltammetry in biological samples: A systematic review of methods and techniques applicable to clinical settings. *Signals*, 2(1) **(2021)** 138-158.)
- [44] V. Periasamy, P.N.N. Elumalai, S. Talebi, R.T. Subramaniam, R. Kasi, M. Iwamoto, Novel same-metal three electrode system for cyclic voltammetry studies. *RSC Advances*, 13(9) **(2023)** 5744-5752.
- [45] C.-W. Hu, S.R. Jena, T. Sato, J. Zhang, S. Moriyama, M. Higuchi, In situ film growth of metallosupramolecular polymer via electropolymerization and its application as electrochromic film. *ACS Applied Polymer Materials*, 6(1) **(2024)** 441-447.
- [46] V. Mirceski, D. Guziejewski, R. Gulaboski, Genuine anodic and cathodic current components in cyclic voltammetry. *Scientific Reports*, 14 (2024) 17314.
- [47] S. Houam, A.M. Affoune, I. Atek, F. Kesri, R.S. Guermeche, M.L. Chelaghmia, M. Nacef, O. Khelifi, C.E. Banks, Determination of the standard rate constant for soluble-soluble quasi-reversible electrochemical systems by linear sweep

- voltammetry: Application to the electrochemical oxidation on screen-printed graphite electrodes. *Electrochimica Acta*, 449 (**2023**) 142200.
- [48] D. Guziejewski, L. Stojanov, Z. Zwierzak, R.G. Compton, V. Mirceski, Electrode kinetics from a single experiment: Multi-amplitude analysis in square-wave chronoamperometry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(39) (**2022**) 24419-24428.
- [49] A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Electrochemical impedance spectroscopy-a tutorial. *ACS Measurement Science Au*, 3(3) (**2023**) 162-193.
- [50] S. Cosnier, A. Karyakin, *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*, Wiley-VCH, **2010**.
- [51] C.C. Nascentes, I. Aguilar, G. Gil-Ramírez, J. Gonzalez-Rodriguez, Electropolymerization of metallo-octaethylporphyrins: A study to explore their sensing capabilities. *Materials*, 15 (**2022**) 6598.
- [52] Y. Wang, M. Li, Controlled electropolymerization based on self-dimerizations of monomers. *Current Opinion in Electrochemistry*, 33 (**2022**) 100952.
- [53] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, W. Zhou, Z.L. Wang (Eds), Springer, New York, 1-40, **2006**.
- [54] J.S. Nilsen, A.T. van Helvoort, Composition analysis by STEM-EDX of ternary semiconductors by internal references. *Microscopy and Microanalysis*, 28(1) (**2022**) 61-69.
- [55] K.E. MacArthur, A.B. Yankovich, A. Béché, M. Luysberg, H.G. Brown, S.D. Findlay, M. Heggen, L.J. Allen, Optimizing experimental conditions for accurate quantitative energy-dispersive X-ray analysis of interfaces at the atomic scale. *Microscopy and Microanalysis*, 27(3) (**2021**) 528-542.
- [56] M. Sahoo, S. Vishwakarma, C. Panigrahi, J. Kumar, Nanotechnology: Current applications and future scope in food. *Food Frontiers*, 2(1) (**2021**) 3-22.
- [57] R. Kumar, M. Kumar, G. Luthra, Fundamental approaches and applications of nanotechnology: A mini review. *Materials Today: Proceedings*, basimda (**2023**), <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.172>.

- [58] F.J. Tovar-Lopez, Recent progress in micro-and nanotechnology-enabled sensors for biomedical and environmental challenges. *Sensors*, 23(12) **(2023)** 5406.
- [59] S. Bhatia, Nanoparticles types, classification, characterization, fabrication methods and drug delivery applications. *Natural Polymer Drug Delivery Systems: Nanoparticles, Plants, and Algae*, S. Bhaita (Ed), Springer, 33-93, **2016**.
- [60] B. Mekuye, B. Abera, Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8) **(2023)** 486-501.
- [61] R. Eivazzadeh-Keihan, E.B. Noruzi, E. Chidar, M. Jafari, F. Davoodi, A. Kashtiaray, M.G. Gorab, S.M. Hashemi, S. Javanshir, R.A. Cohan, Applications of carbon-based conductive nanomaterials in biosensors. *Chemical Engineering Journal*, 442 **(2022)** 136183.
- [62] R. da Silva, L.G. da Silva Catunda, R.M. Buoro, Multiple comparisons of acetylene black-based rigid composite electrodes: Comprehensive evaluation of chemical properties and electrochemical sensing potentialities. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **(2024)** 1-15, <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06012-3>.
- [63] W. Pang, Y. Gao, X. Chang, T. Hu, Z. Hu, X. Ma, Electrochemical sensor based on in-situ acetylene black template growth ZIF-8 for trace catechin detection. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 18(8) **(2024)** 6662-6672.
- [64] W. Pang, Y. Gao, X. Chang, T. Hu, Z. Hu, X. Ma, Electrochemical sensor based on in-situ acetylene black template growth ZIF-8 for trace catechin detection. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 18(8) **(2024)** 6662-6672.
- [65] Z. Deng, H. Li, Q. Tian, Y. Zhou, X. Yang, Y. Yu, B. Jiang, Y. Xu, T. Zhou, Electrochemical detection of methotrexate in serum sample based on the modified acetylene black sensor. *Microchemical Journal*, 157 **(2020)** 105058.
- [66] Y. Zhang, S. Jin, R. Liu, Z. Liu, L. Gong, L. Zhang, T. Zhao, S. Chen, L. Niu, H. Fa, W. Yin, A new portable electrochemical detection sensor based on molecularly imprinted polymer-modified MOF-808/AB for the highly sensitive and selective determination of dimethoate. *Microchemical Journal*, 206 **(2024)** 111436.
- [67] S. Sun, X. Xu, A. Niu, Z. Sun, Y. Zhai, S. Li, C. Xuan, Y. Zhou, X. Yang, T.

- Zhou, Q. Tian, Novel electrochemical sensor based on acetylene black for the determination of doxorubicin in serum samples. *International Journal of Electrochemical Science*, 17(11) **(2022)** 221187.
- [68] J. Qiu, Y. Zhou, W. Gou, W. Chen, Determination of fluoroquinolone antibiotics in water based on Cu(BDC-NH₂)/acetylene black sensor. *Ionics*, 30 **(2024)** 3505-3519.
- [69] R. da Silva, É.T.G. Cavaleiro, Preparation, characterization, and evaluation of an acetylene black polyurethane composite electrode modified with copper nanoparticles for the determination of escitalopram. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 970 **(2024)** 118555.
- [70] F.P. Tchoumi, A.K. Tamo, G. Doungmo, C.G. Fotsop, J. Kemmegne-Mbouguen, E. Ngameni, Polymer-free nanocomposite from zeolite and acetylene carbon black as glassy carbon modifier platform for simultaneous electrochemical quantification of acetaminophen and caffeine. *Journal of Applied Electrochemistry*, 54 **(2024)** 1901-1918.
- [71] L. Wu, M. Qing, Z. Mu, J. Zhou, J. Zuo, L. Bai, New electrocatalyst of Ni₆MnO₈@AB/PtNPs with efficient synergistic enhancement in electrochemical aptasensor for sensitive detection of neuron specific enolase. *Microchemical Journal*, 201 **(2024)** 110639.
- [72] D.N. Sangeetha, M. Selvakumar, P. Selvaraj, S. Kumar, Designing NiCo₂S₄-Acetylene black engrained nitrogen-doped porous reduced graphene oxide nanocomposites conducting network: As positive/negative electrode combinations for high energy density of asymmetric supercapacitor and hydrogen evolution reaction. *Materials Chemistry and Physics*, 292 **(2022)** 126812.
- [73] Q. Shi, X. Wu, S. Luo, M. Gao, D. Cai, Y. Xie, Y. Yang, L. Zhu, Z. Yuan, Novel synthesis of FeF₃·0.33H₂O@hollow acetylene black nanosphere and its long-life electrochemical properties as a cathode for lithium-ion batteries. *Carbon*, 226 **(2024)** 119188.
- [74] S. Lin, Q. Wu, Y. Lu, Recent progress of the application of electropolymerization in batteries and supercapacitors: Specific design of functions in electrodes. *ChemElectroChem*, 11(12) **(2024)** e202300776.

- [75] Y. Yi, Z. Mao, L. Luo, B. Wang, Z. Zhao, Z. Hao, A. Luo, Enhanced performance of microbial electrochemical systems prepared with in situ electropolymerization of L-arginine-modified carbon cloth. *Journal of Cleaner Production*, 392 (2023) 136244.
- [76] D. Lima, C.A. Pessôa, K. Wohnrath, L.H. Marcolino-Junior, M.F. Bergamini, A feasible and efficient voltammetric sensor based on electropolymerized L-arginine for the detection of L-tryptophan in dietary supplements. *Microchemical Journal*, 181 (2022) 107709.
- [77] H.K. Kordasht, M. Hasanzadeh, F. Seidi, P.M. Alizadeh, Poly (amino acids) towards sensing: Recent progress and challenges. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 140 (2021) 116279.
- [78] B.N. Chandrashekar, B.E.K. Swamy, J.G. Manjunatha, M. Pandurangachar, B.S. Sherigara, Simultaneous investigation of dopamine and ascorbic acid at poly (tryptophan) modified carbon paste electrode: A cyclic voltammetric study. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 3 (2011) 543-555.
- [79] Q. Liu, X. Liao, Y. Tang, J. Wang, X. Lv, X., Pan, R. Lu, Y. Zhao, X.Y. Yu, H.B. Wu, Low-coordinated cobalt arrays for efficient hydrazine electrooxidation, *Energy & Environmental Science*, 15(8) (2022) 3246.
- [80] A. Mohammad, M.E. Khan, I.M. Alarifi, M.H. Cho, T. Yoon, A sensitive electrochemical detection of hydrazine based on SnO₂/CeO₂ nanostructured oxide. *Microchemical Journal*, 171 (2021) 106784.
- [81] R. Miao, R.G. Compton, The electro-oxidation of hydrazine: A self-inhibiting reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(6) (2021) 1601-1605.
- [82] S. Park, K. Lee, H. Kang, Y. Park, J. Lee, Effects of oxidizing additives on the physical properties and ignition performance of hydrogen peroxide-based hypergolic propellants. *Acta Astronautica*, 200 (2022) 48-55.
- [83] J. Huang, H. Qin, H. Liang, J. Lu, An AIE polymer prepared via aldehyde-hydrazine step polymerization and the application in Cu²⁺ and S²⁻ detection. *Polymer*, 202 (2020) 122663.
- [84] Y. Yao, X. Han, X. Yang, J. Zhao, C. Chai, Detection of hydrazine at MXene/ZIF-8 nanocomposite modified electrode. *Chinese Journal of Chemistry*, 39(2) (2021)

330-336.

- [85] B. Soundiraraju, A.M. Anthony, P. Pandurangan, B.K. George, Electrochemical behavior of chromium carbide MXene modified electrodes: Hydrazine sensing. *Materials Today Communications*, 32 (2022) 103982.
- [86] S. Tajik, H. Beitollahi, R. Hosseinzadeh, A. Aghaei Afshar, R.S. Varma, H.W. Jang, M. Shokouhimehr, Electrochemical detection of hydrazine by carbon paste electrode modified with ferrocene derivatives, ionic liquid, and CoS₂-carbon nanotube nanocomposite. *ACS Omega*, 6(7) (2021) 4641-4648.
- [87] M. Tasleem, V. Singh, A. Tiwari, V. Ganesan, M. Sankar, Electrocatalysis using cobalt porphyrin covalently linked with multi-walled carbon nanotubes: Hydrazine sensing and hydrazine-assisted green hydrogen synthesis. *Small*, (2024), early view, 2401273, <https://doi.org/10.1002/sml.202401273>.
- [88] F. Chekin, F. Teodorescu, Y. Coffinier, G.-H. Pan, A. Barras, R. Boukherroub, S. Szunerits, MoS₂/reduced graphene oxide as active hybrid material for the electrochemical detection of folic acid in human serum. *Biosensors and Bioelectronics*, 85 (2016) 807-813.
- [89] Y. Xu, J. Li, Z. Meng, G. Chen, B. Ying, D. Xiao, In situ electrodeposition of bismuth oxide nanowires @MWNT on the carbon fiber microelectrode for the sensitively electrochemical detection of folic acid. *Talanta*, 253 (2023) 123944.
- [90] H.A. Silva-Neto, P.J.S. Barbeira, W.K.T. Coltro, E. Piccin, 3D printing of electrochemical cell for voltammetric detection and photodegradation monitoring of folic acid in juice samples. *Food Chemistry*, 444 (2024) 138677.
- [91] A. Erdem, E. Eksin, D. Isin, D. Polat, Graphene oxide modified chemically activated graphite electrodes for detection of microRNA. *Electroanalysis*, 29(5) (2017) 1350-1358.
- [92] Q. Gong, H. Han, Y. Wang, C. Yao, H. Yang, J. Qiao, An electrochemical sensor for dopamine detection based on the electrode of a poly-tryptophan-functionalized graphene composite. *New Carbon Materials*, 35(1) (2020) 34-41.
- [93] N.D. Zakaria, M.H. Omar, N.N. Ahmad Kamal, K. Abdul Razak, T. Sönmez, V. Balakrishnan, H.H. Hamzah, Effect of supporting background electrolytes on the nanostructure morphologies and electrochemical behaviors of electrodeposited

- gold nanoparticles on glassy carbon electrode surfaces. *ACS Omega*, 6(38) **(2021)** 24419-24431.
- [94] A. Popov, B. Brasiunas, A. Damaskaite, I. Plikusiene, A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, Electrodeposited gold nanostructures for the enhancement of electrochromic properties of PANI–PEDOT film deposited on transparent electrode. *Polymers*, 12(12) **(2020)** 2778.
- [95] N.N.C. Isa, Y. Mohd, M.H.M. Zaki, S.A.S. Mohamad, Characterization of copper coating electrodeposited on stainless steel substrate. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(7) **(2017)** 6010-6021.
- [96] A. Arvinte, I.A. Crudu, F. Doroftei, D. Timpu, M. Pinteala, Electrochemical codeposition of silver-gold nanoparticles on CNT-based electrode and their performance in electrocatalysis of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 829 **(2018)** 184-193.
- [97] M.R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, B. Hafezi, Fabrication of nanostructured copper thin films at disposable pencil graphite electrode and its application to electrocatalytic reduction of nitrate. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(1) **(2011)** 162-170.
- [98] R. Abdel-Karim, Y. Reda, A. Abdel-Fattah, Nanostructured materials-based nanosensors. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(3) **(2020)** 037554.
- [99] V. Sanko, C. Erkmen, F. Kuralay, The role of nanoparticles in non-invasive electrochemical immunosensor technology and recent developments. *Electroanalysis*, 36(6) **(2024)** e202400004.
- [100] G. Speranza, Carbon nanomaterials: Synthesis, functionalization and sensing applications. *Nanomaterials*, 11(4) **(2021)** 967.
- [101] X. Xiao, L. Li, H. Deng, Y. Zhong, W. Deng, Y. Xu, Z. Chen, J. Zhang, X. Hu, Y. Wang, Biomass-derived 2D carbon materials: structure, fabrication, and application in electrochemical sensors. *Journal of Materials Chemistry B*, 11 **(2023)** 10793-10821.
- [102] A.S. Rasal, S. Yadav, A. Yadav, A.A. Kashale, S.T. Manjunatha, A. Altaee, J.Y. Chang, Carbon quantum dots for energy applications: A review. *ACS Applied Nano Materials*, 4(7) **(2021)** 6515-6541.

- [103] P. Riquelme-García, J. Chaparro-Garnica, M. Navlani-García, D. Cazorla-Amorós, Exploring the effects behind the outstanding catalytic performance of PdAg catalysts supported on almond shell-derived activated carbon towards the dehydrogenation of formic acid. *ChemCatChem*, 16(15) **(2024)** e202400160.
- [104] H. Ferjani, S. Abdalla, O.A. Oyewo, D.C. Onwudiwe, Facile synthesis of carbon dots by the hydrothermal carbonization of avocado peels and evaluation of the photocatalytic property. *Inorganic Chemistry Communications*, 160 **(2024)** 111866.
- [105] S. Gürsoy, N. Dükar, Y.T. Yaman, S. Abaci, F. Kuralay, Electroactive polyglycine coatings for nanobiosensing applications: Label-free DNA hybridization, DNA-Antitumor agent interaction and antitumor agent determination. *Analytica Chimica Acta*, 1072 **(2019)** 15-24.
- [106] Z.-H. Yang X. Lei, G. Jiang, X. Zhang, Film-forming, stable, conductive composites of polyhistidine/graphene oxide for electrochemical quantification of trace Pb^{2+} . *RSC Advances*, 13 **(2023)** 15274-15279.
- [107] T. Thomas, R.J. Mascarenhas, B.E.K. Swamy, P. Martis, Z. Mekhalif, B.S. Sherigara, Multi-walled carbon nanotube/poly(glycine) modified carbon paste electrode for the determination of dopamine in biological fluids and pharmaceuticals. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 110 **(2013)** 458-465.
- [108] T. Alhedabi, H. Cattey, C. Roussel, V. Blondeau-Patissier, T. Gharbi, G. Herlem, Experimental and theoretical studies on electropolymerization of polar amino acids on platinum electrode. *Materials Chemistry and Physics*, 185 **(2017)** 183-194.
- [109] J.X. Zhang, C.L. Lv, C. Tang, A.J. Wang, L.P. Mei, P. Song, J.J. Feng, Sandwich-type ultrasensitive immunosensing of breast cancer biomarker based on core-shell Au@PdAg dog-bone-like nanostructures and Au@PtRh nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 382 **(2023)** 133497.
- [110] S. Zhao, L. Wang, T. Wang, Q. Han, S. Xu, A high-performance hydrazine electrochemical sensor based on gold nanoparticles/single-walled carbon nanohorns composite film. *Applied Surface Science*, 369 **(2016)** 36-42.
- [111] Y. Pei, M. Hu, Y. Xia, W. Huang, Z. Li, S. Chen, Electrochemical preparation of

- Pt nanoparticles modified nanoporous gold electrode with highly rough surface for efficient determination of hydrazine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 304 (2020) 127416.
- [112] E. Saeb, K. Asadpour-Zeynali, Facile synthesis of $\text{TiO}_2@\text{PANI}@\text{Au}$ nanocomposite as an electrochemical sensor for determination of hydrazine. *Microchemical Journal*, 160 (2021) 105603.
- [113] M. Hatip, S. Koçak, Z. Dursun, Simultaneous electrochemical determination of hydrazine and nitrite based on Au nanoparticles decorated on the poly(Nile Blue) modified carbon nanotube. *Electroanalysis*, 35(5) (2023) e202200132.

