



**MnCo₂O₄ MODİFİYE EDİLEN ESNEK MÜSTAKİL
GRAFEN KAĞIT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE AMPEROMETRİK
PARASETAMOL SENSÖRÜ UYGULAMASI**

Murad SHAFİYEY

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Ana Bilim Dalı
Doç. Dr. Ezgi TOPÇU
2023**

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

**MnCo₂O₄ MODİFİYE EDİLEN ESNEK MÜSTAKİL GRAFEN KAĞIT
ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
AMPEROMETRİK PARASETAMOL SENSÖRÜ UYGULAMASI**

(Preparation, Characterization, and Amperometric Paracetamol Sensor Application of
MnCo₂O₄ Modified Freestanding Flexible Graphene Paper Electrodes)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murad SHAFİYEV

Danışman: Doç. Dr. Ezgi TOPÇU

Erzurum
Ağustos, 2023



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

MnCO₂O₄ MODİFİYE EDİLEN ESNEK MÜSTAKİL GRAFEN KAĞIT
ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
AMPEROMETRİK PARASETAMOL SENSÖRÜ UYGULAMASI

Doç. Dr. Ezgi TOPÇU danışmanlığında, Murad SHAFİYEV tarafından hazırlanan bu çalışma, 14/08/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Songül DUMAN <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Doç. Dr. Ezgi TOPÇU <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Kader DAĞCI KIRANŞAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim
Kurulunun .../.../.... tarih
ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Bu çalışma Tübitak 1002 projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 122Z684

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek lisans olarak Doç. Dr. Ezgi TOPÇU danışmanlığında sunulan “*MnCo₂O₄ modifiye edilen esnek müstakil grafen kağıt elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve amperometrik parasetamol sensörü uygulaması*” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	3	30
Kuramsal Temeller	11	30
Materyal ve Yöntem	5	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	9	20
Sonuç ve Öneriler	2	20
Tezin Geneli	6	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Murad SHAFİYEYEV	Doç. Dr. Ezgi TOPÇU
14.08.2023	14.08.2023
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Çalışmalarımın her safhasında her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ezgi TOPÇU'ya derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

İlgi ve yardımlarından dolayı başta Sayın Doç. Dr. Kader DAĞCI KIRANŞAN olmak üzere, Analitik Kimya Anabilim dalındaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, çalışma esnasında desteğini ve yardımını gördüğüm Sayın Arş. Gör. Dr. Elif ERÇARIKÇI'ya teşekkür ederim.

122Z684 nolu proje ile sağladığı desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Her zaman beni destekleyen, gösterdikleri maddi ve manevi özveri ve sevgiden dolayı aileme ve her konuda beni destekleyen ve yardım gösteren arkadaşım Elgün HAMİDOV'a sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Murad SHAFİYEY

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MnCo₂O₄ MODİFİYE EDİLEN SERBEST DURAN ESNEK GRAFEN KAĞIT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE AMPEROMETRİK PARASETAMOL SENSÖRÜ UYGULAMASI

Murad SHAFİYEV

Danışman: Doç. Dr. Ezgi TOPÇU

Amaç: Tez çalışmasında, asetaminofen olarak da bilinen parasetamolün (PC) elektrokimyasal tayini için serbest duran esnek bir elektrot tasarımı amaçlanmıştır. Bu doğrultuda grafitten yola çıkılarak grafenin sentezi ve grafenden elde edilecek grafen kağıdın (GK) elektroaktif mangan kobalt oksit (MnCo₂O₄) yapıları ile modifiye edilmesi, dolayısıyla daha yüksek elektrokimyasal performansa ve daha geniş yüzey alanına sahip esnek bir grafen esaslı elektrot hazırlanması ve bu geliştirilecek elektrot ile PC'nin elektrokimyasal tayininde düşük dedeksiyon limitlerinin yakalanması hedeflenmiştir.

Yöntem: Kimyasal yolla hazırlanan grafen oksit ve hidrotermal yöntemle sentezlenen MnCo₂O₄, ultrasonik ortamda karıştırılmış ve bu karışım bir kalıp içerisine dökülerek suyun buharlaşması sonucu kağıda benzer MnCo₂O₄/grafen oksit kalıp yüzeyinde elde edilmiştir. İletkenlik kazandırılması amacıyla kalıptaki MnCo₂O₄/grafen oksit kağıt, hidrojen iyodür çözeltisi içerisinde bekletilmiş, böylece indirgenmesi ve grafen kağıda (GK) dönüşümü sağlanmıştır. Elde edilen MnCo₂O₄/GK elektrotun morfolojik ve kimyasal yapısı; taramalı elektron mikroskopisi, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonu ile elektrokimyasal yapısı ise elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile karakterize edilmiştir. MnCo₂O₄/GK elektrot üzerinde PC'nin elektrokimyasal tayininde amperometri tekniği kullanılmıştır.

Bulgular: Hazırlanan esnek serbest duran MnCo₂O₄/GK elektrotun PC tayinindeki amperometrik sensör uygulamasında; doğrusal çalışma aralığı 4,64-1000 µM, dedeksiyon limiti 1,39 µM, hassasiyet ise 0,004 mA µM⁻¹ cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar, MnCo₂O₄/GK elektrotun PC'nin dedeksiyonunda yüksek bir seçiciliğe sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca gerçek numunelerde PC dedeksiyonunda MnCo₂O₄/GK elektrotun amperometrik sensör olarak kullanımı %98,2-%102,2 geri kazanım değerleri ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Stabilité çalışmaları, MnCo₂O₄/GK elektrotun PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonunda kararlı ve dayanıklı olduğunu göstermiştir.

Sonuç: MnCo₂O₄/GK elektrot, PC'nin elektrokimyasal tayininde oldukça iyi analitik değerler sergileyen, elektrokimyasal kararlılığa sahip, dayanıklı ve esnek bir sensördür.

Anahtar Kelimeler: MnCo₂O₄, grafen kağıt elektrot, elektrokimyasal sensör, parasetamol.

Ağustos 2023, 82 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND AMPEROMETRIC PARACETAMOL SENSOR APPLICATION OF MnCo_2O_4 MODIFIED FREESTANDING FLEXIBLE GRAPHENE PAPER ELECTRODES

Murad SHAFİYEYEV

Supervisor: Associ. Prof. Dr. Ezgi TOPÇU

Purpose: This thesis, it is aimed to design a free-standing flexible electrode for the electrochemical determination of paracetamol (PC), also known as acetaminophen. In this direction, it is intended to synthesize graphene based on graphite and modification of graphene paper (GK) obtained from graphene with electroactive manganese cobalt oxide (MnCo_2O_4) structures, thus preparing a flexible graphene-based electrode with higher electrochemical performance and larger surface area. Moreover, the goal of this study is to achieve low detection limits for the electrochemical determination of PC with the prepared electrode.

Method: Graphene oxide, prepared chemically, and MnCo_2O_4 synthesized by the hydrothermal method were mixed in an ultrasonic environment. This mixture was poured into a mold and as a result of water evaporation, paper-like MnCo_2O_4 /graphene oxide was obtained on the mold surface. In order to gain conductivity, MnCo_2O_4 /graphene oxide paper in the mold was immersed in hydrogen iodide solution, thus reducing and converting to graphene paper (GK) was achieved. The morphological and chemical structure of the obtained MnCo_2O_4 /GK electrode was characterized by Scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and its electrochemical structure by electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry techniques. The amperometry technique was used for the electrochemical determination of PC on the MnCo_2O_4 /GK electrode.

Findings: In the amperometric sensor application for PC determination of the prepared flexible free-standing MnCo_2O_4 /GK electrode: linear range, the detection limit and sensitivity were calculated as 4,64-1000 μM , 1,39 μM , and 0,004 $\text{mA } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectively. Electrochemical studies have shown that the MnCo_2O_4 /GK electrode has a high selectivity in the PC detection. In addition, the use of MnCo_2O_4 /GK electrode as an amperometric sensor in PC detection in real samples was successfully carried out with 98,2%-102,2% recovery values. Stability studies have demonstrated that the MnCo_2O_4 /GK electrode is stable and durable in the electrochemical detection of PC.

Results: The MnCo_2O_4 /GK electrode is a durable and flexible sensor with electrochemical stability, which exhibits good analytical values for the electrochemical determination of PC.

Keywords: MnCo_2O_4 , graphene paper electrode, electrochemical sensor, paracetamol.

August 2023, 82 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
GİRİŞ.....	1
Kimyasal Sensörler	1
Elektrokimyasal Sensörler	2
Elektrokimyasal sensörlerde elektrotlar	2
Grafen.....	4
Grafen Esaslı Elektrotlar	6
Grafen Kağıt Elektrotlar.....	6
Metal Oksitler.....	8
MnCo ₂ O ₄	9
Parasetamol	10
KURAMSAL TEMELLER.....	12
MATERYAL ve YÖNTEM	22
Elektrokimyasal Hücreler.....	22
Elektrotlar.....	23
Referans elektrotlar	23
Karşıt elektrotlar.....	24
Çalışma elektrotu	25
MnCo ₂ O ₄ /GK'ın hazırlanışı:	28
Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat).....	29
Çözücü.....	30
Yöntemler.....	31
Elektrokimyasal yöntemler	31
X ışınları difraksiyon spektroskopisi (XRD)	34

X ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)	35
UV görünür bölge spektroskopisi	36
Raman spektroskopisi	37
Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	37
Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)	39
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	41
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	67



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Hazırlanan $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ Elektrotun Performanslarının Literatürdeki PC Dedeksiyonu İçin Yapılan Çalışmalar İle Kıyası	54
Tablo 2. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ Elektrot İle Şurup ve Tablet Numunelerinde PC İçin Elde Edilen Geri Kazanım Sonuçları	56



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Grafen yapısı	4
Şekil 2. Grafen kağıdın (a) serbest duran ve (b) esnek özelliklerini gösteren fotoğraflar	7
Şekil 3. (a) Kuruduktan sonra rGO-P'un optik görüntüleri; (b) SEM görüntüleri; (c, d) rGO-P'un enine kesit görüntüleri.....	12
Şekil 4. SnS ₂ -gC ₃ N ₄ /rGO kompozit kağıdın sentez işleminin şemaları.....	13
Şekil 5. SEM görüntüsü	15
Şekil 6. (a) 3DG SEM görüntüsü; (b) MnCo ₂ O ₄ ; (c, d) MnCo ₂ O ₄ /3DG	17
Şekil 7. (a, b) MnCo ₂ O ₄ nanotel dizilerinin SEM görüntüleri; (c, d) kobalt-mangan hidroksit öncüsü	17
Şekil 8. (a) Sulu 0,1 M PBS çözeltisi içinde çeşitli konsantrasyonlarda PC içeren PPy. SDS kaplı bir karbon fiberin döngüsel voltamogramları (50 mVs ⁻¹); (b) Elde edilen oksidasyon pik akımları ile PC konsantrasyonu; (c) PPy'nin amperometrik yanıtı. 0,6 V uygulanan potansiyelde (Ag/AgCl'ye karşı) PC (0–500 µM) içeren sulu 0,1 M PBS çözeltilerinde SDS kaplı karbon fiber; (d) Kalibrasyon eğrisi.....	18
Şekil 9. (a) PPy/Au nanoçiçeklerinde değiştirilmiş Au elektrotunda farklı PC konsantrasyonlarının SWV tepkisi ve (b) PC konsantrasyonları ile karşılık gelen oksidasyon akımı tepe noktası arasındaki kalibrasyon grafiği	19
Şekil 10. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sisteminin temsili gösterimi	22
Şekil 11. Ag/AgCl referans elektrotu	23
Şekil 12. Platin tel karşıt elektrotu	25
Şekil 13. Esnek ve müstakil grafen esaslı çalışma elektrotunun fotoğrafı.....	26
Şekil 14. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin moleküler yapısına ait temsili gösterim	27
Şekil 15. Modifiye Hummers metodu ile GO sentezinin temsili gösterimi	27
Şekil 16. Esnek ve serbest duran MnCo ₂ O ₄ /GKE'un hazırlanışına ait temsili gösterim	28
Şekil 17. Esnek MnCo ₂ O ₄ /GK elektrotun PC'nin oksidasyon reaksiyonunda kullanımına ait temsili gösterim	28
Şekil 18. Potansiyostat cihazının fotoğrafı.....	30
Şekil 19. Dönüşümlü voltametrde, a) çalışma elektrotuna uygulanan doğrusal potansiyel programı ve b) elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	32

Şekil 20. XRD tekniğinin ve X-ışınlarının kristal yapıda kırınımının temsili olarak gösterimi	35
Şekil 21. Rayleigh ve Raman saçılımının molekül enerji diyagramı temsili gösterimi	37
Şekil 22. SEM cihazının temsili gösterimi	39
Şekil 23. TEM cihazının temsili gösterimi	40
Şekil 24. GO dispersiyonuna ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu	41
Şekil 25. GO'ya ait (a) düşük ve (b) yüksek büyütmelelerdeki TEM görüntüleri	42
Şekil 26. Toz $MnCo_2O_4$ katısının tavlama sonrası (a) düşük ve (b) yüksek büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri	42
Şekil 27. Toz $MnCo_2O_4$ katısına ait EDS spektrumu	43
Şekil 28. GO- $MnCo_2O_4$ dispersiyonunun kalıba dökülmesini gösteren işlem basamakları	43
Şekil 29. $MnCo_2O_4$ /GO kağıdın; boyutunu gösteren (a) ve HI içerisindeki (b) fotoğrafı. Esnek $MnCo_2O_4$ /GK'ın fotoğrafı	43
Şekil 30. Şerit haline getirilen (a-c) ve elektrokimyasal çalışmalar için hazırlanan (d) $MnCo_2O_4$ /GK	44
Şekil 31. Esnek $MnCo_2O_4$ /GK elektrotun çalışma elektrotu olarak hazırlanmasına (a, b) ve üç elektrotlu hücre sisteminde $MnCo_2O_4$ /GK elektrotun kullanılmasına ait fotoğraflar (c)	44
Şekil 32. GK'ın yüzey (a) ve yanal (b); $MnCo_2O_4$ /GK'ın farklı büyütmelelerdeki yüzey (c, e, f) ve yanal (d) FESEM görüntüleri	45
Şekil 33. $MnCo_2O_4$ /GK'ya ait EDS spektrumu	46
Şekil 34. $MnCo_2O_4$ /GK'ya ait (a) genel ve ayrıntılı (b) Co 2p, (c) Mn 2p, (d) C 1s ve (e) O 1s spektrumları	47
Şekil 35. Toz $MnCo_2O_4$, GK ve $MnCo_2O_4$ /GK'ya ait XRD spektrumu	48
Şekil 36. GK ve $MnCo_2O_4$ /GK'ya ait Raman spektrumu	48
Şekil 37. 20, 25 ve 30 mg $MnCo_2O_4$ 'nın GO dispersiyonuna eklenerek hazırlanan $MnCo_2O_4$ /GK elektrotların 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ içeren 0.1 M KNO_3 çözeltisindeki CV'leri. Tarama hızı: 50 mV s ⁻¹	49
Şekil 38. 10 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ içeren 0.1 M KNO_3 çözeltisinde GK ve $MnCo_2O_4$ /GK'ya ait Nyquist grafikleri	50
Şekil 39. 1.0 mM PC içeren 0.1 M PBS'de (pH: 7.0), GK ve $MnCo_2O_4$ /GK elektrotlara ve PC içermeyen 0.1 M PBS'de (pH: 7.0) $MnCo_2O_4$ /GK elektrota ait CV'ler	51
Şekil 40. Parasetamolün (PC) oksidasyon reaksiyonu	51

Şekil 41. Rulo $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun çalışma elektrotu olarak hazırlanmasına (a, b ve c) ve üç elektrotlu hücre sisteminde rulo $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun kullanılmasına ait fotoğraflar	52
Şekil 42. 1.0 mM PC içeren 0.1 M PBS’de (pH: 7.0), düz ve rulo $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotlara ait CV’ler.....	53
Şekil 43. 1000 rpm’de karıştırılan 15 mL 0.1 M PBS’ye (pH 7.0) artarda PC eklenmesiyle $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun verdiği amperometrik yanıt	53
Şekil 44. 4.60 V’ta 0.1 M PBS’de (pH:7.0) PC (0,1 mM) ve girişim yapabilecek maddelerin (0.1 mM) ilaveleri sonrası $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun amperometrik yanıtı	55
Şekil 45. 1.0 mM PC, 1.0 mM DA ve DA+PC içeren 0.1 M PBS’de (pH: 7.0) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrota ait CV’ler.	56
Şekil 46. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun PC tespiti için tekrar üretilebilirlik (a), raf ömrü (b) ve esneklik (c) testleri	57

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Absorbans
b	Işığın numune içinde aldığı yol uzunluğu
c	Konsantrasyon
D	Difüzyon katsayısı
e	Elektron yükü
E	Potansiyel
E^0	Standart elektrot potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı pik potansiyeli
E_p	Pik potansiyeli
F	Faraday sabiti
G	Grafen
GO	Grafen oksit
h	Planck sabiti
i	Akım
i_a	Anodik pik akımı
i_c	Katodik pik akımı
i_p	Pik akımı
J	Akım yoğunluğu
k	Hız sabiti
$MnCo_2O_4$	Mangan kobalt oksit
n	Elektron sayısı
P	Çıkan ışığın gücü
P_0	Gelen ışığın gücü
PC	Parasetamol
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
s	Saniye
t	Zaman
T	Geçirgenlik
V	Potansiyel fark
ΔE_p	Pik potansiyelleri arasındaki fark
ϵ	Molar absorbtivite katsayısı

λ	Dalga boyu
v	Tarama hızı



GİRİŞ

Birçok sistemin çalışmasını, kullanılabilirliğini ve güvenilirliğini iyileştirme konusunda önemli potansiyele sahip olan sensör teknolojisi, son yıllarda hızla büyüyen bir araştırma alanı haline gelmiştir. Malzeme bilimindeki gelişmeler ile ortaya çıkan yeni materyallerin bu alana uygulanması, sensörlere olan ilgiyi daha da artırmıştır.

Algılayıcı olarak da bilinen sensör, elektronik uygulamalardaki değişiklikleri algılayan bir sistem ya da eleman olarak tanımlanabilir. Sensör, duyarlı olduğu değişkeni algılar ve elde ettiği değerleri, bir elektronik cihaza gönderir. Elektronik cihaz, bu verileri anlaşılır hale dönüştürerek kullanıcıya sunar. Kullanıcı olarak insanoğlu, farklı değerleri kontrol etmeye ihtiyaç duyar. Bu nedenle pek çok sensör çeşidi ortaya çıkmıştır. Isı, renk, gaz, nem, basınç, ses sensörleri, optik ve kimyasal sensörler bunlardan bazılarıdır.

Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensörler, belirli kimyasal maddelerin (analitlerin) tespit edilebilir varlığını ve miktarını belirleyen cihazlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sensörler, kimyasal analiz yapmak için kullanılan geleneksel yöntemlere kıyasla daha hızlı, daha hassas ve daha taşınabilir seçenek sunarlar. Kimyasal sensörler, çeşitli alanlarda kullanılarak hava kalitesi izleme, endüstriyel süreç kontrolü, tıbbi teşhis, gıda güvenliği ve güvenlik uygulamaları gibi birçok alanda önemli bir rol oynar (Saleh Ahammad *et al.* 2009).

Kimyasal sensörler çalışma prensipleri, algılama yöntemleri ve teknolojileri kullanarak çeşitlilik gösterir. Bazı yaygın kimyasal sensör çeşitleri şöyle sıralanabilir:

- **İletken Polimer Sensörler:** İletken polimer sensörler, polimer tabakalarının üzerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarla çalışır. Hedef bileşiği absorpsiyon veya iyonizasyon yoluyla algılar ve bu süreç elektriksel bir sinyale dönüşür (Nambiar and Yeow 2011).
- **İyon Seçici Elektrotlar:** İyon seçici elektrotlar, özel bir membran kullanarak belirli iyonları algılayan elektrotlardır. Bu membran, sadece belirli bir iyon türüne seçici olarak yanıt verir ve diğer iyonlara karşı duyarsızdır (Javaid *et al.* 2021).
- **Optik Sensörler:** Optik sensörler, kimyasal değişimlerin neden olduğu optik özelliklerdeki değişiklikleri kullanır. Örneğin, renk değişimi veya floresan özelliklerdeki değişiklikler optik sensörlerle tespit edilebilir (Udd 1995).

- Yüzey Plazmon Rezonansı (SPR) Sensörleri: SPR sensörleri, yüzey plazmon rezonansı adı verilen optik bir değişkeni kullanarak kimyasal analiz yapar. Bu sensörler, yüzeydeki rezonans koşullarının değişmesiyle kimyasal etkileşimleri algılar (Prabowo *et al.* 2018).
- Elektrokimyasal Sensörler: Elektrokimyasal sensörler, elektrokimyasal prensipleri kullanarak kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan elektriksel sinyalleri algılar. Bu sensörler, gazların, sıvıların veya iyonik çözeltilerin analizi için kullanılabilir (Javaid *et al.* 2021).

Elektrokimyasal sensörler, kimyasal sensörler içerisinde önemli bir yere sahiptir. Bunun nedeni, elektrokimyasal sensörlerin, yüksek duyarlılık, hızlı yanıt süresi ve düşük maliyet gibi avantajlara sahip olmasıdır.

Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler, çeşitli kimyasal bileşiklerin varlığını algılamak için elektrokimyasal prensiplere dayanan cihazlardır. Bu sensörler, kimyasal bileşiklerin elektrokimyasal tepkimeleriyle elektriksel sinyallere dönüştürülmesi prensibine dayanır.

Elektrokimyasal sensörler, genellikle, gazlar, sıvılar veya iyonik çözeltilerdeki kimyasal bileşikler tespit etmek için kullanılır (Stetter *et al.* 2003).

Diğer kimyasal sensörlere kıyasla elektrokimyasal sensörlerin en önemli avantajı, elektrot-numune ara yüzündeki etkileşim yoluyla yüksek seçicilik sergilemesidir. Bu seçicilik, elektrot yüzeyindeki polimerler, yarıiletkenler, metal oksitler gibi maddeler tarafından analitin boyutunun, şeklinin veya dipolar özelliklerinin tanınmasına ve sonuçta analitin seçici bağlanmasına, emilmesine veya nüfuz etmesine bağlıdır. Bununla birlikte, elektrokimyasal sensörler; analiz süresinin kısa olması, kolay kullanım, taşınabilirlik, düşük maliyet ve minyatür edilebilirlik gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Algılanacak maddenin elektrokimyasal olarak aktif olması zorunluluğu durumu ve bazı şartlarda ortamdaki diğer maddelerin girişim yaparak elektrokimyasal yanıtı etkilemesi gibi durumlar elektrokimyasal sensörlerin dezavantajı olarak sayılabilir (Saleh Ahammad *et al.* 2009).

Elektrokimyasal sensörlerin verimi düşünüldüğünde, en önemli etken elektrot yüzeyi dolayısıyla sensör olarak kullanılan elektrot olarak karşımıza çıkmaktadır.

Elektrokimyasal sensörlerde elektrotlar

Elektrotlar, elektrokimyasal sensörlerin temel bileşenlerinden biridir ve çeşitli kimyasal ve biyolojik analizlerde kullanılırlar. Elektrotlar, elektriksel sinyalleri algılamak,

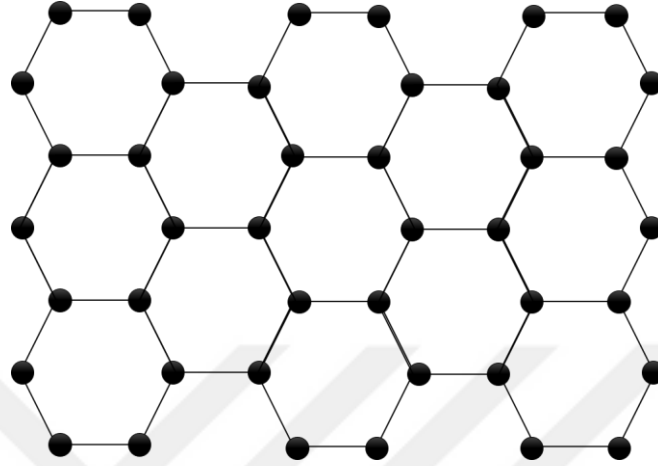
ölçmek veya uygulamak için kullanılan iletken malzemelerdir. Elektrokimyasal sensörlerde kullanılan bazı elektrot çeşitleri şöyle sıralanabilir:

- Referans Elektrotlar: Referans elektrotlar, bir ölçüm hücresi içindeki elektriksel potansiyeli referans almak için kullanılır. Genellikle sabit bir potansiyel sağlarlar ve ölçüm elektrotlarıyla birlikte çalışırlar. Örneğin, Ag/AgCl elektrotlar pH sensörlerinde yaygın olarak kullanılan bir referans elektrot tipidir.
- İletkenlik Elektrotları: İletkenlik elektrotları, çözeltilerin elektriksel iletkenliğini ölçmek için kullanılır. Genellikle, iyon seçici elektrotlar veya elektrot matrisleri olarak kullanılırlar. Örneğin, elektrokimyasal sensörlerde, iyonik çözeltilerin iletkenliğini ölçmek için platin veya altın gibi metallerden yapılan elektrotlar kullanılır.
- Empedans (Direnç) Elektrotları: Empedans elektrotları, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi tekniklerle elektriksel empedans ölçümü için kullanılır. Bu elektrotlar, elektrolit ve elektrot arasındaki empedans değişikliklerini tespit etmek için kullanılır. Biyosensörlerde veya biyofilm analizlerinde kullanılan elektrotlar genellikle empedans elektrotlarıdır.
- İşlevsel Elektrotlar: İşlevsel elektrotlar, belirli bir işlevi yerine getirmek için tasarlanmış özel elektrotlardır. Örneğin, elektrokromik elektrotlar, elektriksel uyarım altında renk değiştirebilen malzemelerden yapılan elektrotlardır. Optik sensörlerde veya ekran teknolojilerinde kullanılan elektrotlar işlevsel elektrotlara örnek olarak verilebilir.
- Ölçüm Elektrotları: Ölçüm elektrotları, analitik bir ölçüm yapmak için kullanılan elektrotlardır. Analitik çözeltiyle temas eden yüzeyleri üzerinde kimyasal veya biyolojik reaksiyonlar gerçekleşir ve bu reaksiyonların sonucunda elektriksel bir sinyal üretirler. Örneğin, pH sensörleri için cam elektrotlar veya iyon seçici elektrotlar ölçüm elektrotu olarak kullanılabilir.

Bu elektrot türleri, kimyasal ve biyolojik analizlerde sensörlerin işlevini desteklemek için kullanılan çeşitli elektrot tiplerine örnek verilebilir. Bununla beraber, uygulamaya bağlı olarak farklı elektrot malzemeleri ve yapıları kullanılır ve ölçülen parametreye bağlı olarak elektrotlar özelleştirilebilir. Bu özelleştirme, altın, platin gibi metal elektrotların veya camı karbon elektrot gibi klasik elektrotların yüzeylerinin modifikasyonu ile olabileceği gibi farklı maddeler kullanılarak yeni elektrot üretimi yoluyla da olabilmektedir. Elektrot üretiminde birçok farklı maddenin kullanılabilirliği yanında, günümüzde en umut verici malzeme olarak grafen karşımıza çıkmaktadır.

Grafen

Grafen, karbon atomlarının düzlemde tek atom kalınlığında düzenlenmesiyle oluşmuş 2 boyutlu bir malzemedir. Şekil 1’de görüldüğü gibi, karbon atomları, altıgen hücrelerden oluşan bir bal peteği şeklinde dizilmiştir. Bu yapı, grafenin birçok benzersiz özelliğini belirler (Geim 2009).



Şekil 1. Grafen yapısı

Grafen, mükemmel elektrik iletkenliği gösterir. Tek atom kalınlığındaki yapısı sayesinde elektronlar kolaylıkla hareket edebilir ve grafen yüksek miktarda elektrik akımını taşıyabilir. Bu özellik, elektronik cihazlar, sensörler ve enerji depolama cihazları gibi birçok uygulama için önemlidir (Huang *et al.* 2011).

Grafen, düzlemsel yapısı nedeniyle büyük bir yüzey alanına sahiptir. Tek atom kalınlığındaki grafen levha, kompakt olmayan bir yapıya sahip olduğu için geniş bir yüzey alanı sunar. Sahip olduğu bu geniş yüzey alanı, kimyasal reaksiyonlara olanak sağlarken, bu özelliği ile grafen çeşitli uygulamalarda yüksek etkinlik ve hassasiyet özelliği gösterir (Nag *et al.* 2018).

Grafen, geniş bir spektrumda optik özelliklere sahiptir. Görünür ışık spektrumunda tamamen saydam iken UV ve kızılötesi spektrumlarında farklı optik özellikler gösterir. Bu özelliği grafenin; optik sensörler, güneş pilleri ve optoelektronik cihazlar gibi uygulamalarda kullanılmasını sağlar (Udd 1995).

Grafen, kimyasal olarak oldukça dayanıklıdır. Birçok kimyasal maddeye karşı dirençlidir. Yüksek sıcaklık ve asidik ortamlarda kararlı kalır. Bu özellik, grafenin çeşitli endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlar.

Grafen, mükemmel mekanik dayanıklılığa sahiptir. Tek atom kalınlığındaki yapı, grafeni esnek ve dayanıklı yapar. Grafen, yüksek gerilme mukavemetine sahiptir ve çeşitli

deformasyonlara karşı dirençlidir. Bu özellikleri nedeniyle, grafen dayanıklı ve uzun ömürlü malzemelerin üretiminde kullanılır (Topçu *et al.* 2016).

Grafen, ilk olarak 2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından Manchester Üniversitesi'nde keşfedilmiştir. Bu çalışma ile Geim ve Novoselov, Nobel Fizik Ödülü'nü almaya layık görülmüştür.

Geim ve Novoselov, grafen sentezini, basit bir yapıştırıcı bant kullanarak gerçekleştirilmiştir. Geim ve Novoselov, grafit bir kristalin üzerine bir bant yapıştırıp ardından yapıştırıcı bantı çekerek ince bir grafen tabakası elde etmişlerdir. (Berktaş *et al.* 2020) Bu yöntem, mekanik olarak grafit tabakalarını ayrıştırarak grafen yapısını ortaya çıkaran bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntemle elde edilen grafen, elektronik ve optik özelliklerinin ilk kez araştırılmasına olanak sağlamıştır. Grafen, bu keşiften sonra, birçok farklı sentez yöntemi ve uygulama alanı üzerinde yoğun araştırmaların odak noktası haline gelmiştir.

Grafen sentezi için geliştirilen yöntemlerden bazıları şöyle sıralanabilir:

- Mekanik Ekzotermik Reaksiyon Yöntemi: Bu yöntemde, grafitte bir metal veya alaşım tozu birleştirilir ve yüksek enerjili mekanik bir sürtünme veya öğütme işlemi uygulanır. Bu işlem grafit tabakalarının ayrılması ve grafen levhalarının oluşması ile sonuçlanır (Berktaş *et al.* 2020).
- Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition- CVD): CVD yöntemi, grafenin büyütülmesi için en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde, metal bir alt tabaka üzerine metan veya etilen gibi karbon gazları yerleştirilir. Yüksek sıcaklıkta bu gazlar, karbon atomlarını grafen yapısına dönüştürür ve grafen, alt tabakadan ayrılarak elde edilir (Muñoz and Gómez-Aleixandre 2013).
- Elektrokimyasal Sentez: Bu yöntemde, bir grafit elektrodu bir elektrolit çözeltisine batırılır ve potansiyel farkı uygulanır. Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda grafen, elektrot yüzeyinde oluşur (Alanyalıoğlu *et al.* 2012).
- İyon Sertleştirme Yöntemi: Bu yöntemde, iyon ışını kullanılarak grafit yüzeyi bombardıman edilir. İyonların etkisiyle grafit tabakaları ayrılır ve grafen levhaları oluşur (Li *et al.* 2011).
- Kimyasal İndirgeme Yöntemi: Grafen oksit (GO) veya grafen oksit türevleri, kimyasal indirgeme yöntemleriyle grafene dönüştürülebilir. Bu yöntemlerde, GO, indirgeme ajanları ile işleminden geçirilir ve oksijen atomlarından arındırılır. Böylece grafen yapısı elde edilir (Topçu and Dağcı Kıranşan 2019).

Bu yöntemler ile sentezlenebilen grafen, geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan çok yönlü bir malzemedir. Elektronik, sensörler, enerji depolama, biyomedikal, malzeme bilimi ve daha pek çok alanda büyük ilgi görmekle beraber son yıllarda elektrot üretiminde de kullanılan bir malzeme olarak karışımıza çıkmaktadır.

Grafen Esaslı Elektrotlar

Grafen esaslı elektrotlar, son yıllarda büyük ilgi gören ve birçok uygulamada kullanılan önemli elektrot türlerinden biridir. Yüksek iletkenlik, geniş yüzey alanı, mekanik ve kimyasal dayanıklılık gibi özellikleri nedeniyle grafen, elektrotlar için çok çekici bir malzeme halini almıştır (Berktaş *et al.* 2020).

Grafen, tek atom kalınlığındaki yapısı sayesinde çok yüksek bir elektrik iletkenliğine sahiptir. Bu özellik, grafen esaslı elektrotlara düşük dirençli ve hassas ölçüm yapabilme özelliği kazandırır (Liu *et al.* 2019). Grafenin geniş yüzey alanı, grafen esaslı elektrotların etkin reaksiyon alanını artırarak daha yüksek analitik duyarlılık sağlar. Bir başka avantaj, grafenin kimyasallara karşı dayanıklı olmasından ileri gelir ve böylece grafen esaslı elektrotlar çeşitli analitik ortamlarda kullanılabilir. Ayrıca, grafenin sahip olduğu yüksek mekanik dayanıklılık, grafen esaslı elektrotların uzun ömürlü olmasında etkindir.

Grafen esaslı elektrotlar, yüksek performans, hassasiyet ve dayanıklılık sağlayan çeşitli uygulamalarda kullanılan önemli elektrotlardır. Bu elektrotlar; süperkapasitörler, lityum iyon piller ve yakıt hücreleri gibi enerji depolama cihazlarında kullanıldığında yüksek performans sağlar (Bangert *et al.* 2008). Grafen esaslı elektrotlar, biyomedikal uygulamalarda; elektrokardiyografi, elektroensefalografi ve elektrokimyasal immün sensörler gibi alanlarda kullanımı ile de karışımıza çıkmaktadır (Chen *et al.* 2017). Bununla beraber, bu elektrotların, elektrokimyasal sensörlerde kullanılmasıyla biyosensörler, DNA sensörleri, gıda analizi ve çevresel analiz gibi birçok alanda yüksek duyarlılık ve seçicilik sağlanması söz konusudur (Wei and Liu 2010).

Grafen esaslı elektrotlar, grafenin ana madde olarak kullanılmasıyla üretilen elektrotlardır. Grafen kağıt elektrotlar, esneklik, dayanıklılık ve serbest durma (müstakil olma) gibi özellikleri ile esnek elektronik ve giyilebilir cihaz üretimi uygulamalarında büyük ilgi görmektedir (Kıranşan *et al.* 2017; Kıranşan and Topçu 2018).

Grafen Kağıt Elektrotlar

Grafen kağıt, çok katmanlı grafen levhalarının bir araya getirilerek sıkıştırılması ile oluşturulan bir malzemedir (Tadyszak *et al.* 2018). Birçok alanda uygulamasıyla birlikte, elektrot olarak kullanıldığında grafen kağıt elektrot adını almaktadır. Grafen kağıt

elektrotların yapısı, grafen levhalarının yoğun bir şekilde bir araya getirilmesiyle oluşur (Şekil 2). Grafen kağıt, grafenden üretildiği için grafenin özelliklerini taşır. Bu nedenle, esnek ve dayanıklı bir yapıya sahiptir. Bununla beraber grafen kağıt, bildiğimiz ticari kağıda benzer kesilebilir, bükülebilir, katlanabilir ve şekillendirilebilir özelliktedir (Topçu *et al.* 2016). Bu gibi özelliklerin yanında grafen kağıdın iletken olması, elektrot olarak kullanımını ve özellikle esnek elektronik uygulamalarda, grafen kağıt elektrotların diğer klasik elektrotların önüne geçmesini sağlamaktadır.



Şekil 2. Grafen kağıdın (a) serbest duran ve (b) esnek özelliklerini gösteren fotoğraflar (Erçarıkci *et al.* 2021)

Grafen kağıt üretimi, sentezlenen grafen levhalarının bir araya getirilmesiyle gerçekleştirilir. Bu süreçte farklı yöntemler ve teknolojiler geliştirilmiştir (Dağcı Kıranşan *et al.* 2018). Grafen kağıdın üretiminde; grafen oksit veya grafen kullanılabilir. Kimyasal yolla sentezlenen grafen oksit, kağıt haline getirilir. Ardından elde edilen grafen oksit kağıt, kimyasal, termal ya da elektrokimyasal yöntemler ile indirgenerek grafen kağıt elde edilir. Grafen/grafen oksit kullanılarak grafen kağıt üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı yöntemler şöyledir:

- Mekanik yöntemler kullanılarak baskı uygulanmasıyla grafen oksit/grafen levhalar sıkıştırılır ve grafen kağıt oluşur (Alanyalıoğlu *et al.* 2012).
- Vakum filtrasyon kullanılarak grafen oksit/grafen tabakaları basınç yardımıyla bir araya getirilir ve grafen kağıt üretilir (Erçarıkci *et al.* 2014).
- Bir yazıcı yardımıyla grafen oksit/grafen dispersiyonu bir substrat üzerine püskürtülerek grafen kağıt elde edilir. (Jacobberger *et al.* 2015)
- Elektroforez yöntemiyle grafen tabakaları bir yüzey üzerine biriktirilir ve daha sonra sıkıştırılarak grafen kağıt üretilir. (Ho *et al.* 2019)
- Bir kalıp içerisine alınan grafen oksit/grafen dispersiyonunun, çözücüsünün buharlaştırılması sonucu grafen kağıt elde edilir (Kontaş *et al.* 2021).

Grafen kağıdın üretimi için kullanılan yöntemler, üretim hacmi, verimlilik, maliyet ve istenen grafen kağıt özellikleri gibi faktörlere bağlı olarak seçilir. Üretilen grafen kağıt, esneklik, dayanıklılık ve kararlılık gibi özellikleriyle birçok alanda kullanılmaktadır (Erçarıkci *et al.* 2014). Bununla beraber, grafen kağıtların elektrot olarak kullanıldığı uygulamalarda, grafen elektrot bileşiminin ya da yüzeyinin modifikasyonu elektrotun aktivitesini geliştirmede önemli bir işlem olarak karşımıza çıkmaktadır. Grafen kağıt elektrodun üretimi sırasında, grafen oksit/grafen dispersiyonuna eklenen polimer, metal nanopartikül, karbon siyahı, karbon nanotüp, metal oksit vb. maddeler, grafenin üstün özellikleri ile bir araya gelerek elektrodun aktivitesini artırabilmekte, dolayısıyla, elektrot işlevsellik kazanmaktadır (Topçu *et al.* 2016).

Metal Oksitler

Metal oksitler, bir metalin oksijenle birleşerek oluşturduğu bileşiklerdir. Bu oksitler genellikle katı halde bulunurlar ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar.

Metal oksitler, metal atomlarının oksijen atomlarıyla birleşerek oluşturduğu kristal yapıya sahiptir. Bu kristal yapıda, metal atomları oksijen atomlarıyla iyonik veya kovalent bağlarla bağlanır. Metal oksitler, geniş bir kimyasal sınıf oluştururlar ve doğada yaygın olarak bulunurlar. Bazıları, kristal yapıda düzenli bir şekilde dizilmiş atomlardan oluşurken, bazıları amorf veya nanokristal yapı sergileyebilir. Metal oksitlerin özellikleri, kullanılan metalin cinsine ve oksijen ile olan etkileşimine bağlı olarak değişir. İletken, yalıtkan, ferromanyetik veya yarıiletken özellik sergileyebilir (Nandi *et al.* 2020).

Metal oksitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, birçok endüstriyel uygulama ve teknolojik kullanım alanı bulmasını sağlar. Metal oksitlerin özellikleri arasında yüksek sıcaklık dayanıklılığı, elektriksel iletkenlik, manyetik özellikler, katalitik aktivite, yarı iletken özellikler ve optik özellikler bulunabilir (Low *et al.* 2019). Bu nedenle, metal oksitler, enerji depolama sistemleri, kataliz, elektronik cihazlar, seramik üretimi, boya ve kaplama endüstrisi, sensörler gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, silikon dioksit (silika), yarıiletken entegre devrelerin temel malzemesidir (Baby and Sundara 2011). Titanyum dioksit fotokatalitik etkiye sahiptir. Ayrıca, matlaştırıcı etkisi ile güneş kremi ve boya üretiminde kullanılmaktadır. İndiyum kalay oksit (ITO), saydam iletken olduğundan elektronik ve optik cihazlarda; örneğin, LCD ekranlarda, güneş panellerinde ve akıllı telefon dokunmatik ekranlarında yaygın olarak kullanılan bir metal oksittir (Cui and Weng 2013). Alüminyum oksit (alümina), dayanıklı seramiklerin yapımında kullanılan bir diğer metal oksittir (Wu *et al.* 2012). Özellikle, metal oksit yarıiletken sensörler, gaz tespiti ve hava kalitesi izleme gibi

uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Her bir metal oksidin özellikleri ve kullanım alanları, içerdiği metale ve yapısal özelliklere bağlı olarak farklılık göstermektedir.

MnCo₂O₄

Mangan kobalt oksit (MnCo₂O₄), spinel bir yapıya sahip olan bir metal oksittir. Bu bileşik, mangan (Mn), kobalt (Co) ve oksijen (O) elementlerinden oluşur. Bu bileşik, mangan ve kobaltın farklı oranlarda birleşmesiyle oluşur.

MnCo₂O₄ genellikle siyah renkte ve toz halinde bulunan bir metal oksittir. Bu bileşiğin kristal yapısı, Mn ve Co iyonlarının bir oksijen iyonları dizisi etrafında düzenlenmesiyle oluşur. Spinaller ve çeşitli metal iyonlarını içerebilirler. Bu durum farklı özelliklere sahip spinallerin oluşmasına neden olabilir. MnCo₂O₄, yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve elektrik iletkenliği yüksek bir bileşiktir (Hui *et al.* 2016).

MnCo₂O₄ yapısındaki Mn ve Co, farklı oksidasyon basamaklarına sahip olabilirler. Örneğin, Mn iyonları genellikle +2 ve +3 oksidasyon durumlarında bulunurken, Co iyonları +2 ve +3 veya hatta +4 oksidasyon basamağında bulunabilir. Bu farklı oksidasyon durumları, bileşiğin manyetik ve elektronik özelliklerini etkileyebilmektedir (Wang *et al.* 2019).

MnCo₂O₄ bileşiği, farklı özelliklere ve uygulama alanlarına sahip bir malzemedir. Bu madde, manyetik özelliğinden dolayı manyetik uygulamalarda kullanılabilir. Bununla beraber, MnCo₂O₄, katalitik özelliklere sahip bir malzemedir. Özellikle enerji dönüşümü, kimyasal reaksiyonlar ve gaz sensörleri gibi alanlarda katalizör olarak kullanılabilir. MnCo₂O₄, oksidasyon reaksiyonlarında ve gazların absorpsiyonunda etkili olabilen bir bileşiktir (Krishnan *et al.* 2016). Bu bileşik, yüksek aktivite, iyi elektriksel iletkenlik ve kimyasal kararlılık gibi özellikleri ile elektrokimyasal uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle lityum iyon pillerinde, süper kapasitörlerde ve yakıt hücrelerinde kullanılabilir. Yarı iletken özelliği ile MnCo₂O₄, elektronik cihazlarda ve yarı iletken tabanlı bileşenlerde kullanım alanı bulmaktadır (Li *et al.* 2014). Seramik ve boya endüstrisinde ise MnCo₂O₄'in renklendirici özelliği ile başvurulan bir pigment olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca, MnCo₂O₄'nün katalitik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalar, enerji dönüşüm süreçlerinde ve sensör çalışmalarında potansiyel uygulamaları olduğunu göstermektedir (Xu *et al.* 2019).

Farklı maddeler ile işlevselleştirilebilen elektrotların elektrokimyasal sensör uygulamalarında, elektroaktif maddelerin tayini yapılmaktadır. Örneğin; eser metaller, kationlar ve anyonlar (Cu⁺², Hg⁺², Cd⁺², Zn⁺², Mn⁺², Ni⁺², Co⁺², ClO₄⁻, SCN⁻, HPO₄⁻², NO₃⁻, NO₂⁻ vb.), organik tıbbi ilaçlar (farmakolojik olarak ilgili iyonik türler: diklofenak, atrazin, D-

ve L-fenilalanin vb.), biyolojik bileşikler (Askorbik asit, dopamin, glikoz, parasetamol vb.) elektrokimyasal olarak tayin edilebilmektedir (Wang *et al.* 2019).

Parasetamol

Asetaminofen olarak da bilinen parasetamol (PC), yaygın olarak ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak kullanılan bir ilaçtır. Aynı zamanda hafif ila orta şiddette ağrıları gidermek için de kullanılan PC, genellikle baş ağrısı, diş ağrısı, adet ağrısı, kas ağrısı, grip ve soğuk algınlığı gibi durumların semptomlarını hafifletmek için tercih edilen bir ilaçtır (El-Said *et al.* 2021).

PC, merkezi sinir sistemi üzerinde etki gösteren bir ağrı kesici olarak işlev görür. Ağrı ve ateşin neden olduğu reaksiyonları azaltarak etki gösterir. Aynı zamanda, prostaglandinlerin sentezini engelleyerek iltihaplanma sürecini baskılar (Khasim *et al.* 2022).

PC'nin miktarının doğru bir şekilde tespit edilmesi önemlidir çünkü aşırı doz alımı ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. İlaç tespiti, biyolojik sıvılardaki ilaç moleküllerinin izlenmesinde ve ilaç kalite kontrolünde önemli bir rol oynar (Liu *et al.* 2021). PC, oral uygulamadan sonra hızla dağılır ve idrarla kolayca atılır. Diğer analjezik ilaçların aksine PC, mide-bağırsakta hasar, kalp ve böbrekte istenmeyen etkiler oluşturmaz. Bununla birlikte, hassasiyet ve aşırı doz durumunda karaciğer hastalığı, döküntü, böbrek hasarı, pankreas iltihabı, toksisite ve yan etkiler gibi yaşamı tehdit eden risklere ve sağlık tehlikelerine yol açabilir. Bu nedenle, yüksek hassasiyet ve seçicilik ile bir PC tespit yönteminin geliştirilmesi insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır.

PC'yi izlemek için spektrofotometri (Song *et al.* 2021), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (Tsierkezos *et al.* 2013), kemilüminesans (Pinyou *et al.* 2020) gibi farklı yöntemler kullanılmıştır. Ancak bu mevcut tespit yöntemleri, zaman alıcı olmaları, pahalı olmaları, karmaşık ön arıtma işlemleri ve büyük ekipman gerektirmeleri nedeniyle günlük yaşamda PC'nin hızlı tespiti için uygun değildir. Tüm bunların aksine, elektrokimyasal yöntemler basit, kullanışlı, duyarlı, hızlı tepki veren, düşük maliyetli ve oldukça seçici olma avantajlarına sahiptir. Elektrokimyasal yöntemlerin dezavantajı ise analitin elektroaktif olma zorunluluğudur. Ancak PC, elektrokimyasal oksidasyona uğrayan bir elektroaktif maddedir. Bu nedenle, PC'nin elektrokimyasal sensörler tarafından tespiti büyük ilgi uyandırmaktadır. Bununla birlikte, çıplak elektrot yüzeyinde PC'nin redoks reaksiyonu yavaştır (Wang *et al.* 2013). Sonuç olarak, araştırmacıların ilgisi; PC'nin elektrokimyasal tayini için hassas elektrokimyasal sensör tasarımında kullanılacak malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır (Kushwaha and Shukla 2020). Tam da bu noktada, bu amaçla kullanılacak elektrotun seçimi

ve yüksek katalitik aktiviteye sahip malzemeler ile modifikasyonu önemli hale gelmekte, dolayısıyla elektrokimyasal sensör tasarımı ön plana çıkmaktadır.

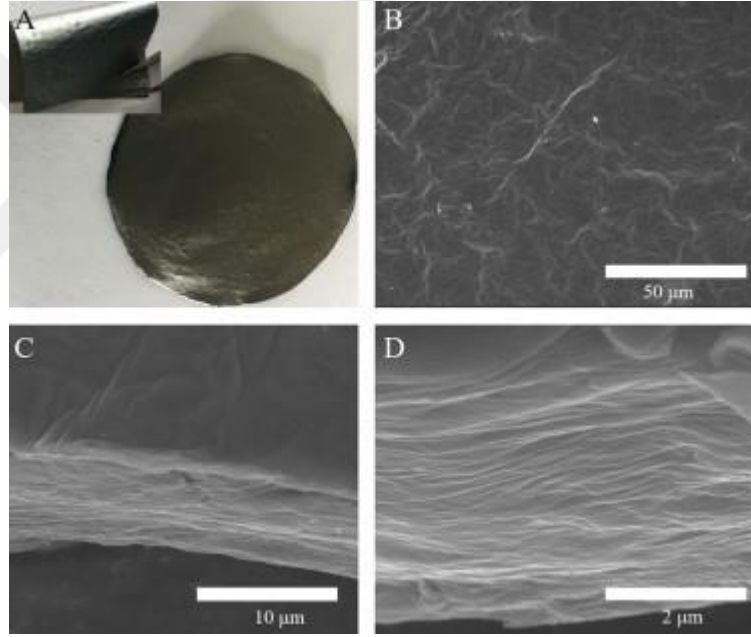
Modern, esnek ve taşınabilir elektronik cihazlara yönelik artan talep, esnek malzemelerin üretimini son yıllarda sıkça araştırılan bir konu haline getirmiştir. Bununla birlikte, bu tür cihazlar için düşük maliyetli, ideal işlevselleştirilmiş ve hafif bir malzeme arayışı hala devam etmektedir. Kağıt benzeri iletken malzemeler, Li-iyon piller (Zhou *et al.* 2020), süper kapasitörler (Dağcı Kıranşan and Topçu 2020a), yakıt hücreleri (Song *et al.* 2016), kataliz (Topçu and Dağcı Kıranşan 2019) ve sensörler (Topçu 2020) gibi uygulamalarda kullanımları nedeniyle bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmada, PC'nin elektrokimyasal tayini için esnek serbest duran grafen esaslı kağıt elektrot tasarlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu amaçla; MnCo_2O_4 ve grafenden oluşan dispersiyon kullanılarak kalıp-döküm metodu ile $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot hazırlanmıştır. Karşılaştırma amacıyla GK, yine aynı metot ile elde edilmiştir. Her iki elektrotun, taramalı elektron mikroskopisi, X-ışınları difraksiyonu, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi, Raman spektroskopisi, elektrokimyasal empedans spektroskopi ve voltametri teknikleri ile morfolojik, kimyasal, elektrokimyasal özelliklerine ait karakterizasyonu sağlanmıştır. Tasarlanan $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun PC üzerindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve PC için gerçek numune ve girişim çalışmalarının yanı sıra, elektrotun stabilitesi de araştırılmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Son yıllarda, grafen esaslı malzemelerin özellikleri ve uygulamalarıyla ilgili pek çok araştırma yapılmıştır. Burada bilim adamlarının bu yöndeki çalışmalarından bazıları hakkında bilgi verilecektir.

Song et al. (2021) tarafından yapılan çalışmada, oktahedral bakır oksit (Cu_2O) ile süslenmiş iki boyutlu (2D) esnek bir rGO-P elektrotu üretmek için filtreleme ve elektrodpozisyon teknikleri kullanılmıştır (Şekil 3). $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO-P}$ elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonlarında H_2O_2 'nin indirgenmesine yönelik yüksek elektrokatalitik aktivite görülmüştür (Song et al. 2021).

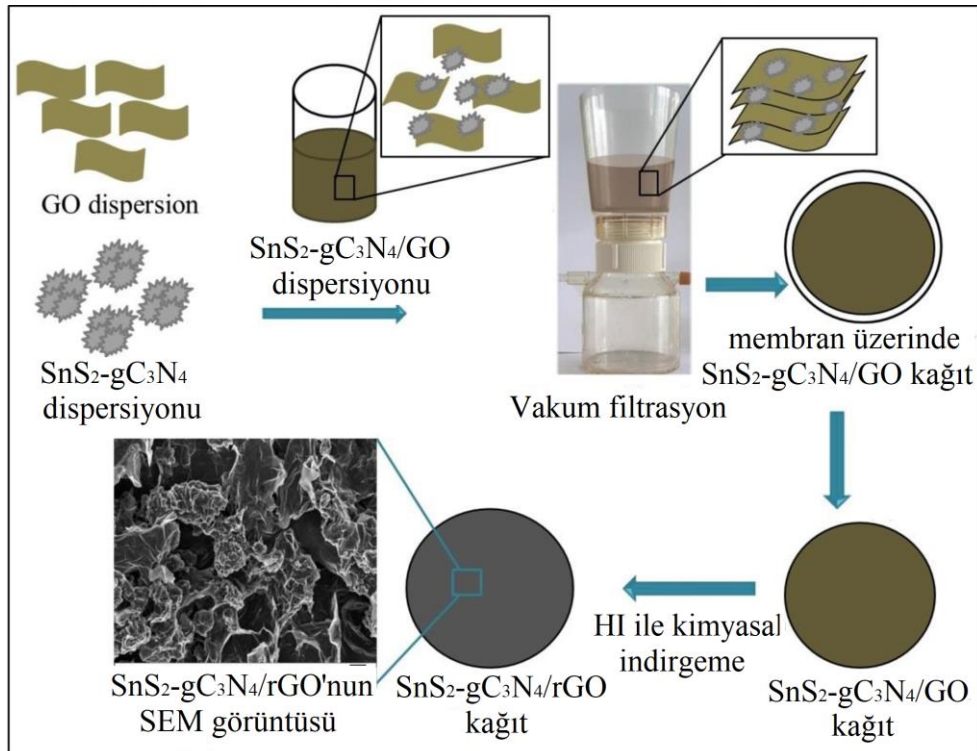


Şekil 3. (a) Kuruduktan sonra rGO-P'un optik görüntüleri; (b) SEM görüntüleri; (c, d) rGO-P'un enine kesit görüntüleri (Song et al. 2021).

Liu et al. (2021) tarafından MXene ve GO dispersiyonlarının filtrelenmesi ve indirgemesi ile esnek ve bağımsız grafen/MXene (GM) filmler üretilmiştir. MXene grafene katmanlararası olarak yerleştirilmiş ve iki malzeme arasında optimal bir arayüz oluşturulmuştur. MXene ve grafen arasındaki optimize edilmiş bir arayüzün ısı iletimini desteklediğini ve arayüz saçılmasını azalttığını göstermiştir. Halihazırda ısı dağılımı olarak üretilmiş olan GM filmleri kullanarak elektronik cihaz soğutma uygulamalarında potansiyel kullanımı gösterilmiştir (Liu et al. 2021).

Tekstil, kozmetik ve gıda sektörleri başta olmak üzere birçok işletme organik boya ile çalışmaktadır. Sonuç olarak, su kaynaklarının organik boyalarla zehirlenmesi ciddi bir sorundur. Kontaş et al. (2021) tarafından yapılan çalışmada, organik boyaların neden olduğu su kirliliğini azaltmak için gerçekçi ve uygun maliyetli bir üretim sürecine sahip kağıt benzeri bir adsorban önermiştir. GO/Fe₃O₄ kağıdı olarak bilinen esnek bir adsorban, grafen oksit (GO) ve demir oksit nanoparçacıklarının (Fe₃O₄-NP'ler) vakumla filtrelenmesiyle tek adımlı bir prosedür kullanılarak oluşturulmuştur. Kararlı durum koşullarında metil mavisi, nötr kırmızı ve fuoreseinin katyonik boyaları ile metil oranj ve fuoreseinin anyonik boyaları için adsorban olarak GO/Fe₃O₄ ve GO levhaları kullanılmıştır. Genel olarak, GO/Fe₃O₄ kağıdın, bu boyaların adsorpsiyonu için GO kağıdından daha yüksek bir giderme etkinliğine sahip olduğu ve anyonik boyalarla karşılaştırıldığında katyonik boyalar için, GO/Fe₃O₄ adsorbanın iyi adsorpsiyon özellikleri sergilediği saptanmıştır (Kontaş et al. 2021).

Giyilebilir elektronikte kullanım olasılığı nedeniyle, esnek algılama teknolojisi son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Yao et al. (2019) tarafından, esnek, bağımsız bir grafen kağıt tabanlı potansiyometrik aptasensör oluşturulmuş ve kanamisin tespiti için kullanılmıştır. Bu potansiyometrik enzimatik aptasensör ile kanamisin tespitinde düşük dedeksiyon limiti yakalanırken, bu elektrotun yüksek seçicilik, uygun uyarlanabilirlik, olağanüstü kararlılık ve tekrarlanabilirlik gösterdiği rapor edilmiştir (Yao et al. 2019).



Şekil 4. SnS₂-gC₃N₄/rGO kompozit kağıdın sentez işleminin şemaları (Dağcı Kırışan and Topçu 2020b)

Dağcı Kıranşan ve Topçu (2020b) tarafından yapılmış çalışmada, basit bir hidrotermal işlemle üretilen $\text{SnS}_2\text{-gC}_3\text{N}_4$ kompozit yapı ve GO dispersiyonu hazırlanmış ve bu kompozit dispersiyonun vakumla filtrelenmesiyle esnek, bağımsız ve sağlam $\text{SnS}_2\text{-gC}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ kağıt malzemesi üretilmiştir (Şekil 4). İlk olarak üretilen $\text{SnS}_2\text{-gC}_3\text{N}_4/\text{GO}$ kompozit kağıt, kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak $\text{SnS}_2\text{-gC}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ kağıt malzemesine dönüştürülmüştür. Hazırlanan $\text{SnS}_2\text{-gC}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ kompozit elektrot tabanlı esnek simetrik süper kapasitörün, yüksek kapasitif performansa ve yüksek döngü kararlılığına sahip olduğu rapor edilmiştir (Dağcı Kıranşan and Topçu 2020b).

İnsan metabolizmasında önemli bir katekolamin nörotransmitteri olan Dopamin (DA), bir dizi ciddi hastalıkla bağlantılıdır. Bu bozuklukların teşhisi için doğru DA tespiti çok önemlidir. Erçarıkcı et al. (2022), ZnS nanoparçacıkları ile kaplanmış kompozit grafen kağıt elektrot (CGPE) adı verilen esnek bir elektrokimyasal sensör üreterek bu elektrot ile DA'nın elektrokimyasal tayini üzerine çalışmışlardır. Hazırlanan CGPE üzerinde DA oksidasyonu CPE'ye kıyasla yaklaşık 250 mV daha düşük bir potansiyelde gerçekleşmiş ve tepe akım yoğunluğu yaklaşık iki kat artmıştır. Bu esnek sensörün, mükemmel sağlamlık, kararlılık ve tekrarlanabilirlik dahil olmak üzere çeşitli çekici niteliklere sahip olduğu ve pratik uygulamalar için gerçek örneklerde DA'yı belirlemek için başarıyla kullanıldığı rapor edilmiştir (Erçarıkcı et al. 2022).

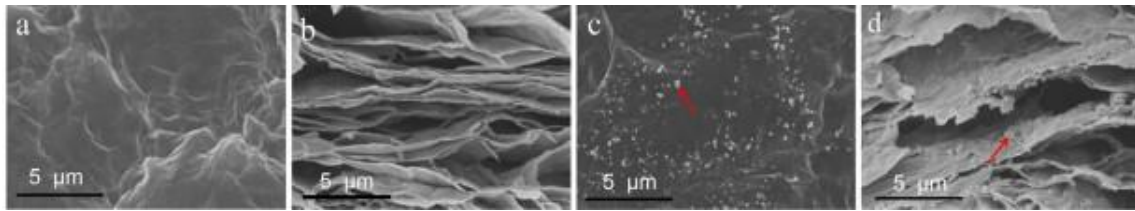
Erçarıkcı et al. (2021), Folik asit (FA) ve askorbik asidin (AA) eşzamanlı tespiti için bağımsız esnek bir elektrot olarak, NiCo_2S_4 elektrodepozitlenmiş indirgenmiş grafen oksit (rGO) kağıdının üretimi ve elektrokimyasal performansı araştırmıştır. Hazırlanan esnek $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ kağıt elektrotun FA ve AA'nın eşzamanlı tespitinde, büyük bir hassasiyet, geniş bir doğrusal aralık ve düşük bir tespit limiti sergilediği belirtilmiştir. Bu çalışmanın, bimetalik sülfidlerin bağımsız grafen kağıttan yapılmış substratlar üzerinde elektrodepozisyon yönteminin, iyi performansa sahip esnek elektrokimyasal sensörler oluşturmak için büyük bir umut vaat ettiğini gösterdiği rapor edilmiştir (Erçarıkcı et al. 2021).

Topçu and Dağcı Kıranşan (2020) tarafından yapılmış çalışmada, melatonin (MEL) ve askorbik asidin (AA) eşzamanlı tespiti için grafen ve bor oksitten (B_2O_3) yapılmış bağımsız bir kağıt elektrotun yapısı ve algılama yetenekleri gösterilmiştir. MEL ve AA'nın eşzamanlı değerlendirmesi için, bu esnek kağıt elektrot, büyük bir hassasiyet, geniş bir doğrusal aralık ve düşük bir tespit limiti göstermiştir. Kompozit kağıdın yüzey alanını ve elektrokimyasal aktivitesini artıran grafen katmanları arasındaki yuvarlak kenarlı çubuk benzeri B_2O_3 yapıları, B-RGO kağıt elektrotunun elektrokimyasal performansının artırdığı rapor edilmiştir. Ayrıca,

bu kağıt elektrot kullanılarak yapılan MEL ve AA ölçümüyle gerçek numune analizinde büyük bir hassasiyet ve seçicilik gösterdiği belirtilmiştir (Topçu and Dağcı Kıranşan 2020).

Hidrojen bazlı yeşil enerji çözümlerinin başarılı kullanımı, su ayrıştırmada verimli hidrojen sentezi için dayanıklı, düşük maliyetli malzemelerin üretilmesine bağlıdır. Topçu ve Dağcı Kıranşan yapmış oldukları çalışmada elektrokatalitik malzemeler oluşturmak için altın nanopartiküllerin (AuNP'ler) ve ince filmlerin (AuTF) doğrudan indirgenmiş grafen oksit (rGO) kağıdı üzerinde elektrodepozisyonları kullanılmıştır. Hazırlanan kağıt elektrokatalizörleri (AuNPs/rGO ve AuTF/rGO), düşük Tafel eğimleri, düşük başlangıç potansiyelleri, küçük aşırı potansiyeller ve kıvrılmış halde bile yüksek dayanıklılık ile Hidrojen Oluşum Reaksiyonu üzerinde mükemmel performans göstermiştir. 20 nm büyüklüğündeki AuNP'lerin düzgün dağılımı ve yüzey alanını artıran ve elektron yoğunluğunu artıran rGO kağıdı üzerinde iyi sıralanmış AuTF'nin biriktirilmesi, bu iki elektrokatalizörün olağanüstü performansından sorumludur. Sonuç olarak AuNPs/rGO ve AuTF/rGO elektrokatalizörlerinin kontrollü tasarımlarının yanı sıra yüksek esneklikleri, güçlü kararlılıkları ve umut verici sonuçları nedeniyle su ayrıştırarak H₂ üretim uygulamalarında kullanımlarının mümkün olabileceği belirtilmiştir (Topçu and Dağcı Kıranşan 2019).

Zang et al. (2021) tarafından, canlı hücrelerin gerçek zamanlı izlenmesi için grafen esnek kağıt elektrot ve çekirdek kabuklu Gold@Prussian mavisi nanopartiküllerden (Au@PB NP'ler) yapılmış biyosensör platformları sunulmuştur (Şekil 5). Yüksek biyoyumluluk ve kararlılık, ucuz maliyet ve elektrokimyasal aktiviteye sahip çekirdek kabuklu Au@PB NP'ler ile grafen oksit (rGO) kağıdının güçlü mekanik özelliklerini birleştirilmiş ve elde edilen nanohibrit kağıt elektrot ile H₂O₂ dedeksiyonu çalışılmıştır. Au@PB NPs-rGO kağıt elektrot, enzim bazlı bir biyosensör olarak glikozun nasıl tespit edilip analiz edileceğini göstermek için örnek olarak kullanılmış ve bir enzim algılama platformu olarak üstün performans sergilediği belirlenmiştir (Zhang *et al.* 2021).



Şekil 5. SEM görüntüsü (a) rGO ve (c) Au@PB NPs-rGO; enine kesilmiş SEM görüntüsü (b) rGO ve (d) Au@PB NPs-rGO (Zhang *et al.* 2021)

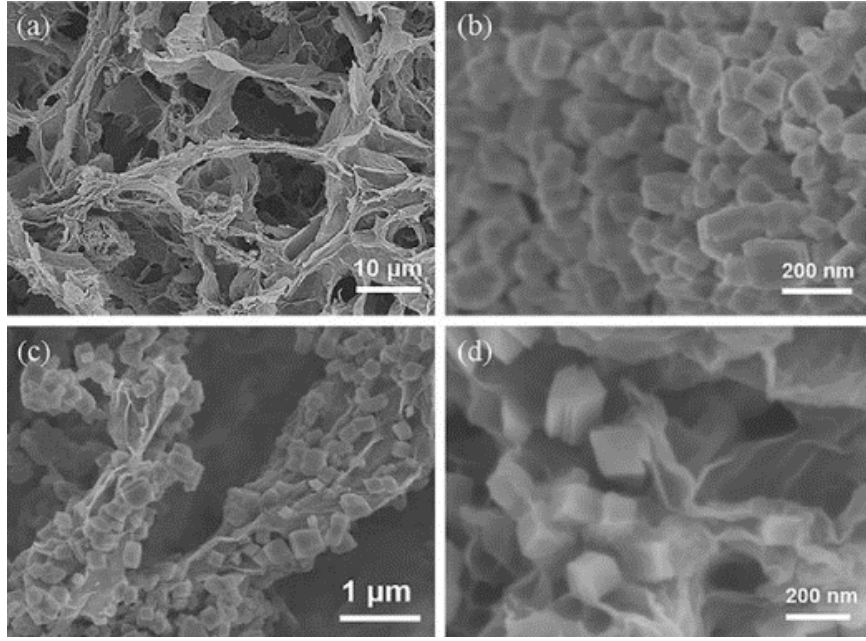
Dünya çapındaki su sorununu hafifletmek için, güneş enerjisinden yararlanan tuzlu suyu tuzdan arındırma ve buhar oluşturma iki etkili teknolojidir. Bununla birlikte, uzun vadeli sabit su buharlaşmasının performansı, buharlaşma yüzeyinde tuz birikmesi nedeniyle ciddi

şekilde engellenir. Xiong et al. (2020), yapmış oldukları çalışmada, tuzlu suyun güvenilir bir şekilde tuzdan arındırılması ve yüksek performanslı güneş enerjisiyle çalışan su buharlaşması için ultra uzun hidroksiapatit nanotellerden (HN'ler) ve indirgenmiş grafen oksitten (rGO) yapılmış esnek bir tuz arındırıcı fototermal kağıt oluşturulmuştur (Şekil 5). Deniz suyunu tuzdan arındırma sürecinde, hidrofobik rGO/HN fototermal kağıt, uzun süreli sabit su buharlaştırma ve tuzdan arındırma özelliği sergilemiştir. Esnek tuz arındırıcı rGO/HN fototermal kağıdın; organik boyaları, metal iyonlarını ve tuz iyonlarını yüksek oranda azaltma etkisine sahip olduğundan, kanalizasyon ve deniz suyundan temiz su üretebildiğinden, su arıtma ve tuzlu suyu tuzdan arındırmada kullanım için umut verici olduğu rapor edilmiştir (Xiong et al. 2020).

Al-Rubaye et al. (2016), yüksek performanslı süper kapasitör elektrot uygulamaları için MnCo_2O_4 nanoflake/grafen nano tabaka kompozitinin üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışmıştır. NH_4F miktarı değiştirilerek, çeşitli morfolojilerdeki MnCo_2O_4 nanoflakeleri etkili bir şekilde hidrotermal olarak üretilmiştir. Bir elektroforetik biriktirme işlemi kullanılarak, MnCo_2O_4 nanoparçacıkları ve grafen nano tabakaları Ni köpüğü üzerinde biriktirilmiştir. Karbon ve MnCo_2O_4 arasındaki bağ oluşumunun getirdiği daha iyi elektrik iletkenliği nedeniyle, yapılan kompozit elektrot, bozulmamış MnCo_2O_4 sistemi ile karşılaştırıldığında spesifik kapasitans ve döngü kararlılığı açısından üstün performans göstermiştir (Al-Rubaye et al. 2016).

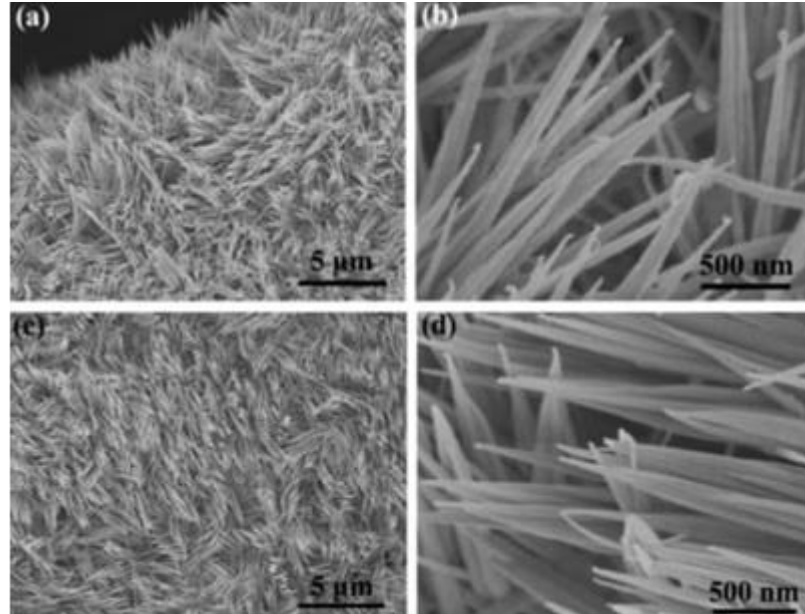
Wang et al. (2013) tarafından yapılan çalışmada, MnCo_2O_4 ile süslenmiş grafene dayalı üç boyutlu (3D) gözenekli bir yapı oluşturmak için iki aşamalı bir işlem kullanılmıştır (Şekil 6). Ortaya çıkan kompozit malzemelerin, üstün döngü kararlılığına ve yüksek bir özgül kapasitansa sahip olduğu gözlenmiştir. Bu malzemenin bir süper kapasitör bileşeni olarak kullanılabileceği ve kullanılan sentetik sürecin gelecekte 3D grafene dayalı kompozitlerin oluşturulması için alternatif olacağı değerlendirilmiştir (Wang et al. 2013).

Naresh et al. (2022), MnCo_2O_4 mikrokürelerinin morfolojisini ve yapısal yapısına dayalı olarak ortaya çıkan kompozit malzemelerin, üstün döngü kararlılığına ve yüksek özgül kapasitansa sahip olduğunu gözlemlemiştir. 10 A g^{-1} 'lik bir akım yoğunluğunda, 5000 şarj-deşarj döngüsü sonrasında, özgül kapasitansın %97,4'ü hala mevcut olarak gözlemlenmiştir (Naresh et al. 2022).



Şekil 6. (a) 3DG SEM görüntüsü; (b) MnCo_2O_4 ; (c, d) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/3\text{DG}$ (Wang *et al.* 2013)

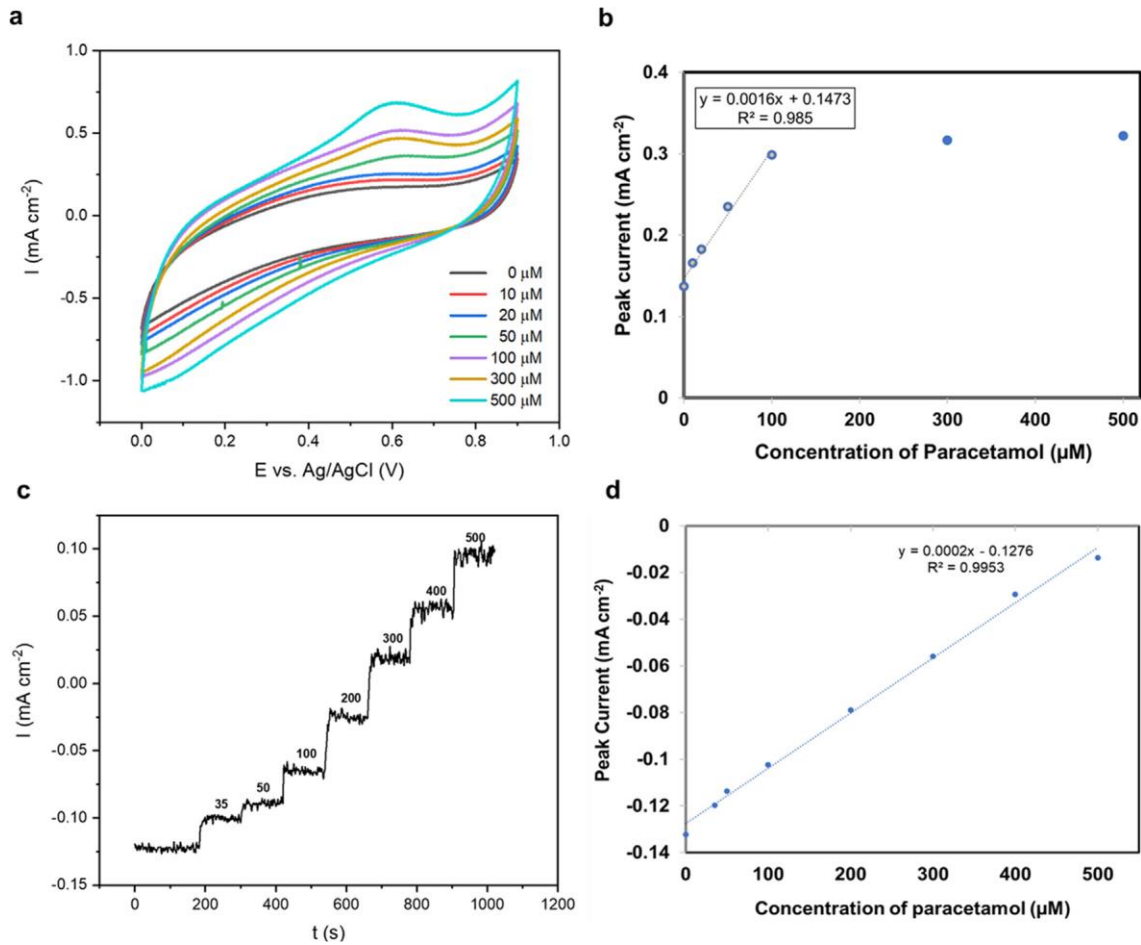
Li *et al.* (2014) tarafından yapılan çalışmada, nikel köpük üzerinde, basit bir hidrotermal işlem kullanılarak tek boyutlu MnCo_2O_4 nanotel dizileri oluşturulmuştur. 70 nm çapındaki MnCo_2O_4 nanotelleri son derece kristal olduğu (Şekil 7) ve olağanüstü elektrokimyasal enerji depolama yeteneklerine sahip olduğu belirlenmiştir. MnCo_2O_4 nanotel dizisinin Li-ion piller için iyi bir anot malzemesi olarak performans gösterdiği rapor edilmiştir (Li *et al.* 2014).



Şekil 7. (a, b) MnCo_2O_4 nanotel dizilerinin SEM görüntüleri; (c, d) kobalt-mangan hidroksit öncüsü (Li *et al.* 2014)

Literatürdeki PC dedeksiyonu ile ilgili yapılan araştırmalardan bazıları incelenerek aşağıda sunulmuştur.

Yanalak et al. (2021), mezogözenekli grafit karbon nitrit/siyah fosfor-altın nanoparçacıklarından oluşan yeni bir üçlü nanokompozit oluşturmuşlardır. Hazırlanan mpg-CN/BP-Au nanokompozit modifiye camı karbon elektrot üzerine yerleştirilmiş ve fotokatalitik HER uygulamasına ek olarak PC tespiti için değerlendirilmiştir. PC tespitinin lineer aralığının, ideal koşullar altında 0,0425 M tespit limiti ile 0,3-120 M aralığında olduğu bildirilmiştir. Üstün elektriksel özellikleri ve yayılma etkisi nedeniyle, Au nanoparçacıklarının mpg-CN/BP adsorpsiyon oranını hızlandırdığı rapor edilmiştir. Üçlü nanokompozitin tasarımının ve katalizinin foto ve elektrokimyasal uygulamalar için çok çeşitli fırsatlar açacağı rapor edilmiştir (Yanalak et al. 2021).



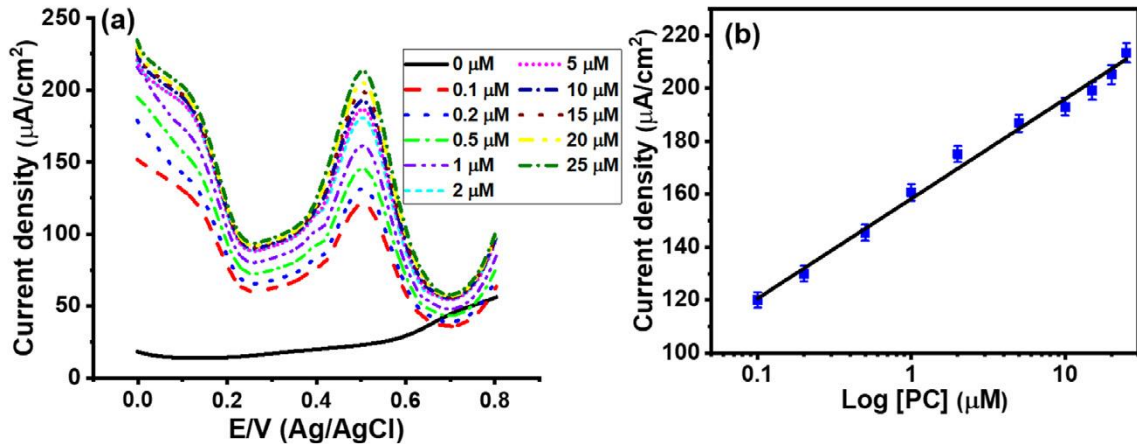
Şekil 8. (a) Sulu 0,1 M PBS çözeltisi içinde çeşitli konsantrasyonlarda PC içeren PPy.SDS kaplı bir karbon fiberin döngüsel voltamogramları (50 mVs⁻¹); (b) Elde edilen oksidasyon pik akımları ile PC konsantrasyonu; (c) PPy'nin amperometrik yanıtı. 0,6 V uygulanan potansiyelde (Ag/AgCl'ye karşı) PC (0–500 µM) içeren sulu 0,1 M PBS çözeltisinde SDS kaplı karbon fiber; (d) Kalibrasyon eğrisi

Sriprasertsuk et al. (2021), parasetamolün interferans yapan dopamin ve askorbik asit varlığında polipirol (PPy) fiber elektrotlar tarafından tespit edilebilme yeteneğini araştırmıştır. Döngüsel voltametri ve iki farklı karşı anyon kullanılarak, PPy karbon fiberler üzerinde elektropolimerizasyon ile depozit edilmiştir. Çıplak karbon fiberle karşılaştırıldığında, PPy.SDS kaplı elektrotun 14 kat daha büyük bir elektrokimyasal yüzey alanına sahip olduğu

belirlenmiştir. PPy.SDS fiber elektrot kullanılarak, PC dedeksiyon limiti 34 μM ile tespit edilmiştir (Şekil 8) (Sriprasertsuk *et al.* 2021).

Yüzeyin atomik aktif bölgelerini değiştirmek ve böylece doğal elektrokatalitik aktiviteyi ve seçiciliği geliştirmek için umut verici ve başarılı bir yöntem olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Liu *et al.* (2022), morfolojik etkiyi incelemek için, yumru, çiçeksi, hacimli ve nanopartiküller dahil olmak üzere ayarlanabilir morfolojilere sahip bir dizi bizmut vanadat numunesi oluşturmuştur. Klavat şeklindeki BiVO_4 'ın, geniş yüzey aktif alanı ve avantajlı iyon difüzyon kanalları sayesinde, 0,5-100 μmol aralığında bir doğrusal tepki ve 0,2 $\mu\text{mol'lük}$ düşük dedeksiyon limiti ile parasetamol için en iyi elektrokimyasal algılama performansına sahip olduğu belirlenmiştir. Programlanabilir formlara sahip bizmut vanadat nanoparçacıklarının, parasetamol dedeksiyonu için elektrokimyasal sensör olarak kullanılabileceği saptanmıştır (Liu *et al.* 2022).

Franceschini *et al.* (2021) tarafından Bi_2O_3 , $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ ve bunların heteroyapıları ile baskılı karbon pasta elektrotları kullanılarak PC tayin etmek için yeni platformlar oluşturulmuştur (Şekil 7). Basit ve ölçeklenebilir bir katı hal sentez yöntemi ile 500 $^\circ\text{C}$ ve 525 $^\circ\text{C}$ kalsinasyon sıcaklıklarında Bi_2O_3 ve $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ heteroyapı formları elde edilmiştir. 500 $^\circ\text{C}$ 'de oluşturulan heteroyapı, PC dedeksiyonu için önemli ölçüde daha iyi performans göstermiştir. Bu çalışmada tipik bizmut oksit ve subnitrat kümelerinin PC ile etkileşime girdiklerinde geometrik ve kinetik özellikleri değerlendirilmiştir (Franceschini *et al.* 2021).



Şekil 9. (a) PPy/Au nanoçiçeklerinde değiştirilmiş Au elektrotunda farklı PC konsantrasyonlarının SWV tepkisi ve (b) PC konsantrasyonları ile karşılık gelen oksidasyon akımı tepe noktası arasındaki kalibrasyon grafiği (El-Said *et al.* 2021)

Farmasötik formülasyonlarında PC'nin saflığını izlemek için uygun fiyatlı, erişilebilir ve doğru bir analitik yaklaşım oluşturmak amacıyla PPy/Au nanoçiçek nanokompoziti ile modifiye edilmiş Au elektrot kullanılmıştır. Bu elektrot Novadol tabletlerinin kalitesini

kontrol etmek için başarıyla kullanılmasının yanı sıra minimum konsantrasyonlarda bile yüksek bir PC algılama kapasitesi sergilemiştir (Şekil 9) (El-Said *et al.* 2021).

Khasim *et al.* (2022) tarafından yapılan çalışmada, grafit karbon nitrür ($g-C_3N_4$) (GCN) ile birleştirilmiş demir oksit nanoparçacıklarına dayalı hassas parasetamol sensörü oluşturmak için kimyasal sentez kullanılması önerilmiştir. PC'nin enzimatik olmayan tespiti için, elektrokimyasal bir algılama platformu olarak GCN-Demir oksit (GCN-FO) nanokompoziti sentezlenmiş ve PC'yi enzimatik yerine elektrokimyasal olarak saptamak için kullanılmıştır. GCN-FO elektrot PC dedeksiyonunda tekrarlanabilirlik, seçicilik ve kararlılık açısından çok iyi performans göstermiştir. Bu modifiye edilmiş GCN-FO elektrotlarının, ucuz üretim maliyeti ve geliştirilmiş elektrokimyasal algılama kapasitesi nedeniyle düşük konsantrasyonlarda parasetamolün saptanması için uygun bir malzeme olabileceği rapor edilmiştir (Khasim *et al.* 2022).

Kushwaha *et al.* (2020), moleküler olarak tasarlanmış, kimyasal olarak hassas, kitosan aşılı polianilin kaplı ITO cam elektrot üzerinde PC'nin potansiyometrik olarak saptanabileceğini rapor etmiştir. Bu elektrot üzerinde yüksek hassasiyet ve düşük dedeksiyon limiti ile PC'nin potansiyometrik olarak algılanması gerçekleştirilmiştir. Önerilen elektrodun gerçek numunedeki analitik performansı ve diğer farmasötik numunelerde PC'nin tespiti de araştırılmıştır (Kushwaha and Shukla 2020).

Tsierkezos *et al.* (2013) tarafından yapılan çalışmada, katalizör olarak ferrosen ile kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak, oksidasyona uğramış bir silikon devre levhası üzerinde nitrojen katkılı, çok katmanlı karbon nanotüplerden yapılmış yeni bir sensör oluşturulmuştur. Geleneksel elektrokimyasal yöntemler kullanılarak, karbon nanotüp tabanlı sensörün, fosfat tampon çözeltisinde (pH 7,0) PC'nin N-asetil-p-kinon imine oksidasyonuna nasıl tepki verdiği belirlenmiştir. Karbon nanotüplerle oluşturulmuş sensörde, sırasıyla 0,485 μM ve 0,8406 $A M^{-1} cm^{-2}$ 'lik algılama limiti ve hassasiyetiyle parasetamol oksidasyonu için yarı geri dönüşümlü bir sonuç rapor edilmiştir. Karbon nanotüplerin nitrojen katkısının sensörün algılama kapasitesini geliştirdiği belirtilmiştir. Spesifik olarak, saf karbon nanotüplerden yapılmış bir film üzerindeki elektrokimyasal testler, PC'nin, daha düşük hassasiyet ve tespit limitleri olsa da yarı geri dönüşümlü bir şekilde oksitlenebileceğini göstermiştir (Tsierkezos *et al.* 2013).

Wang *et al.* (2013), moleküler baskılı polimerik (MBP) misellere dayanan bir voltametrik PC sensörü oluşturmak için doğrudan elektrodepozisyon kullanmıştır. MBP misellerini oluşturmak için şablon moleküler olarak PC'yi kullanan bir amfifilik foto-çapraz bağlanabilir kopolimer makromolekülünün kendi kendine montajı kullanılmıştır. Oluşturulan

sensör, parasetamole karşı yüksek seçicilik ve reaktivite göstermiştir. Ticari PC tabletlerinin tanımlamak için kullanılan MBP sensörü, yüksek stabilite ve tersinirlik göstermiştir (Wang *et al.* 2013).

Farmasötik ve çevresel numunelerde sıklıkla PC belirlemesi gereklidir, bu da düşük maliyetli, hızlı ve doğru bir sensörü gerekli hale getirir. Araştırmacılar, PC'nin voltametrik ölçümü için, kalem grafit kurşun elektrotu (PGE) tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler) ve polivinilpirolidon (PVP) polimeri (PVP/SWCNT/PGE) ile modifiye etmiştir. Bulgular, elektrotun daha iyi elektrokimyasal performansının çoğunlukla, nanotüpler ve elektrot yüzeyi ile elektriksel teması kolaylaştıran karbon nanotüpler boyunca PVP'nin ortak lokalizasyonu ve dağılımından kaynaklandığını göstermiştir. Bu sensörün, ticari şurup ve tablet bileşimlerinde kullanıldığında mükemmel sonuçlar gösterdiği rapor edilmiştir (Pinyou *et al.* 2020).



MATERYAL ve YÖNTEM

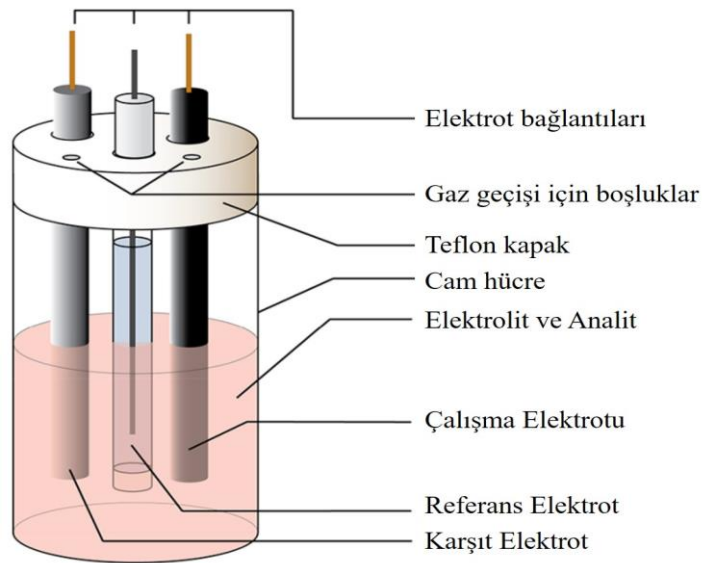
Elektrokimyasal Hücreler

Elektrokimyasal hücreler kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Bu hücreler, elektrokimyasal reaksiyonlarla elektrik üretir veya tüketir. İki yaygın türü iki elektrotlu hücreler ve üç elektrotlu hücrelerdir.

İki elektrotlu hücreler, bir çalışma elektrotu ve bir karşıt elektrottan oluşur. Bu tür hücreler genellikle galvanik piller veya elektroliz hücreleri olarak bilinir. Galvanik piller, kimyasal reaksiyonlarla kendiliğinden elektrik enerjisi üreten hücrelerdir. Elektroliz hücreleri ise dış bir enerji kaynağından elektrik enerjisi alarak kimyasal reaksiyonları tetikler. Bu tür bir hücrede, elektrik enerjisi kullanılarak suyun hidrojen ve oksijen bileşenlerine ayrılması gibi bir reaksiyon gerçekleştirilebilir.

İki elektrotlu hücreler genellikle enerji depolama, elektrokimyasal sentez ve metal kaplama gibi uygulamalarda kullanılır.

Üç elektrotlu hücreler, bir karşıt elektrot, bir çalışma elektrotu ve bir referans elektrottan oluşur (Şekil 10). Bu hücrelerde, elektrokimyasal reaksiyonlar çalışma ve karşıt elektrotta gerçekleşirken, referans elektrot ise potansiyel farkını sağlamak için kullanılır. Bu tür hücreler genellikle elektrokimyasal analizlerde, ölçümlerde ve endüstriyel uygulamalarda kullanılır.



Şekil 10. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sisteminin temsili gösterimi (Elgrishi *et al.* 2018)

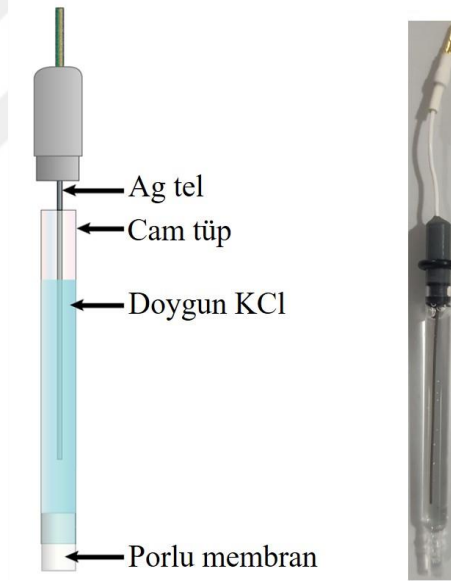
Potansiyometre üç elektrotlu hücreye örnek verilebilir. Potansiyometre, potansiyel farkını ölçmek veya kontrol etmek için kullanılan bir cihazdır. Çalışma ve karşıt elektrotlar arasındaki potansiyel farkını ölçmek için bir referans elektrot kullanır.

Bu şekilde, üç elektrotlu hücreler ve iki elektrotlu hücreler, elektrokimyasal reaksiyonlarla elektrik enerjisi üretmek veya tüketmek için farklı amaçlarla kullanılan hücre tipleridir.

Elektrotlar

Referans elektrotlar

Referans elektrot, elektrokimyasal hücrelerdeki potansiyel farklarını belirlemek veya kontrol etmek için kullanılan bir elektrottur (Şekil 11). Bu elektrot, elektrokimyasal reaksiyonlarda gerçekleşen redoks reaksiyonlarına katılmaz ve dışarıdan akım veya reaksiyonla etkileşmez. Referans elektrot, potansiyel ölçümlerinin yapıldığı standart bir potansiyel sağlar.



Şekil 11. Ag/AgCl referans elektrotu (Elgrishi *et al.* 2018)

Üç elektrotlu hücre sistemi, referans elektrotun kullanıldığı bir elektrokimyasal düzendir. Referans elektrotun ana amacı, çalışma elektrotunun potansiyelini belirlemektir. Çalışma elektrotunun potansiyeli, referans elektrotun sabit ve bilinen bir potansiyeline göre ölçülür. Bu durum, elektrokimyasal reaksiyonların kontrol edilmesi, analiz ve ölçümler için önemlidir.

Referans elektrotlar, elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan standart elektrot potansiyelleriyle karakterize edilir. Böylece, referans elektrotun sabit potansiyeli,

elektrokimyasal reaksiyonların potansiyellerinin kesin olarak belirlenmesini sağlar. Yaygın olarak kullanılan bazı referans elektrot çeşitleri şöyledir:

- Standart Hidrojen Elektrotu (SHE): SHE, uluslararası bir referans elektrot olarak kabul edilir. Bu elektrot, elektron aktarımını sağlayan iletken ve bir platin levhadan oluşur. Bu platin levha üzerinden geçirilen H_2 gazının basıncı 1 atm, sıcaklık 298 K ve levhanın bulunduğu çözeltinin H^+ aktivitesi 1 birimdir. SHE kullanımında, bu şartları sağlamak zor olduğundan, farklı referans elektrotlar geliştirilmiştir.
- Gümüş/Gümüş Klorür Elektrotu (Ag/AgCl): Ag/AgCl elektrotu, klorür iyonlarının etkisiyle gümüş elektrotun potansiyelini belirleyen bir referans elektrottur. Bu elektrot, genellikle potasyum klorür (KCl) içeren bir elektrolit çözeltisi içinde çalışır ve SHE'ye karşı 25°C'de 0,199 V elektrot potansiyeline sahiptir.
- Doymuş Kalomel Elektrot (SCE): Bu elektrot, çözünür bir tuz olan potasyum klorürün etkisiyle cıva elektrotun potansiyelini belirleyen bir referans elektrottur. SCE, genellikle Hg_2Cl_2 ve metalik cıva içeren bir karışım ile KCl çözeltisinden oluşur. Kolayca hazırlanabildiğinden elektrokimyasal çalışmalarda sıkça tercih edilir.

Karşıt elektrotlar

Üç elektrotlu sistemde kullanılan karşıt elektrot, elektrokimyasal hücredeki redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği ve akımın geçtiği elektrot olarak adlandırılır. Karşıt elektrot, devreyi tamamlayan bir elektrottur.

Karşıt elektrot, reaksiyon ortamında elektron alımı veya verimi sağlamak için tasarlanmış bir elektrot olup, genellikle inert bir malzemeden yapılır (Şekil 12). İntert bir elektrot, elektrokimyasal reaksiyonlara katılmaz veya reaksiyon mekanizmasını etkilemez. Bu durum, elektrotun kimyasal reaksiyonlara dirençli olması ve elektrokimyasal sistemde kullanılabilirliğini sağlaması anlamına gelir.

Karşıt elektrotun temel işlevi, elektrokimyasal hücrede akımı sağlamak ve elektroliz veya elektrokimyasal sentez gibi reaksiyonları kontrol etmektir. Çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği bir hücre oluşturulur. Akım, çalışma elektrotundan karşıt elektrota veya tam tersine geçerken, elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesini sağlar.



Şekil 12. Platin tel karşıt elektrotu

Çalışma elektrotu

Çalışma elektrotu, elektrokimyasal hücrelerdeki temel elektrotlardan biridir. Bu elektrot, elektrokimyasal reaksiyonların ve elektron alışverişinin gerçekleştiği elektrottur. Bu elektrot, adından da anlaşılacağı gibi üzerindeki reaksiyonların takip edildiği dolayısıyla asıl üzerinde çalışılan elektrottur. Bu durumda çalışma elektrotun yüzeyi, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yerdir.

Çalışma elektrotları, farklı uygulamalar ve elektrokimyasal reaksiyonlar için farklı malzemelerden yapılmış çeşitli tiplere sahip olabilir. Örneğin Platin ve Altın gibi inert metaller, birçok elektrokimyasal uygulamada tercih edilen çalışma elektrotlarıdır. Bu elektrotlar genellikle oksidasyon veya indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği uygulamaların yanı sıra bazı biyolojik veya elektrokimyasal analiz uygulamalarında da kullanılır.

Gümüş de bazı elektrokimyasal reaksiyonlarda tercih edilen ve özellikle elektroliz ve elektrokimyasal sentez uygulamalarında kullanılan bir çalışma elektrotu olarak karşımıza çıkmaktadır. Nikel ise hidrojen evrim reaksiyonları gibi belirli elektrokimyasal reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılan bir çalışma elektrotudur.

Çalışma elektrotu olarak sıkça kullanılan bir başka madde ise karbondur. Grafit ve camısı karbon gibi yapılar çalışma elektrotu olabileceği gibi karbon nanotüp, grafen gibi karbon allotropları da elektrot yüzeyini modifiye etmede sıkça karşımıza çıkan malzemelerdir. Aynı zamanda karbon elektrotlar, düşük maliyeti, yüksek elektriksel iletkenlikleri ve kimyasal dayanıklılıkları nedeniyle tercih edilir ve birçok elektrokimyasal uygulamalarda yaygın olarak kullanılır.

Çalışma elektrotu, elektrokimyasal hücrelerin performansını, reaksiyon hızını ve verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür. Elektrot malzemesi ve yüzey özellikleri, çalışma elektrotunun elektrokimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkisini belirler. Burada verilen örnekler, sadece yaygın olarak kullanılan bazı çalışma elektrotlarının örnekleri olup, daha birçok farklı malzeme ve elektrot çeşidi mevcuttur. Elektrokimyasal uygulamanın spesifik gereksinimlerine ve hedeflerine bağlı olarak, farklı elektrot malzemeleri ve tasarımları tercih edilebilir (Şekil 13).



Şekil 13. Esnek ve müstakil grafen esaslı çalışma elektrotunun fotoğrafı (Dağcı Kıranşan *et al.* 2018)

Bu çalışmada, PC'nin elektrokimyasal tayini için çalışma elektrotu olarak serbest duran ve esnek $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot hazırlanmış ve kullanılmıştır.

➤ **$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun hazırlanışı:**

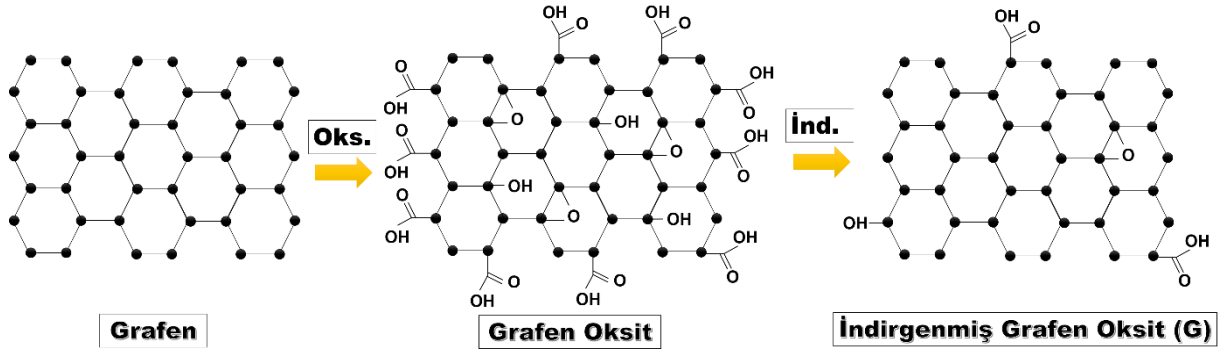
$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot, grafen oksit (GO) ve MnCo_2O_4 karıştırılarak hazırlanmış süspansiyonun kalıp-döküm yöntemi ile $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ kağıt haline getirilmesi ve daha sonra bu kağıdın kimyasal olarak indirgenmesi sonucu elde edilmiştir. Dolayısıyla $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun hazırlanması, iki sentez aşamasını kapsar. Birincisi GO sentezi, ikincisi ise MnCo_2O_4 sentezidir.

➤ **GO sentezi:**

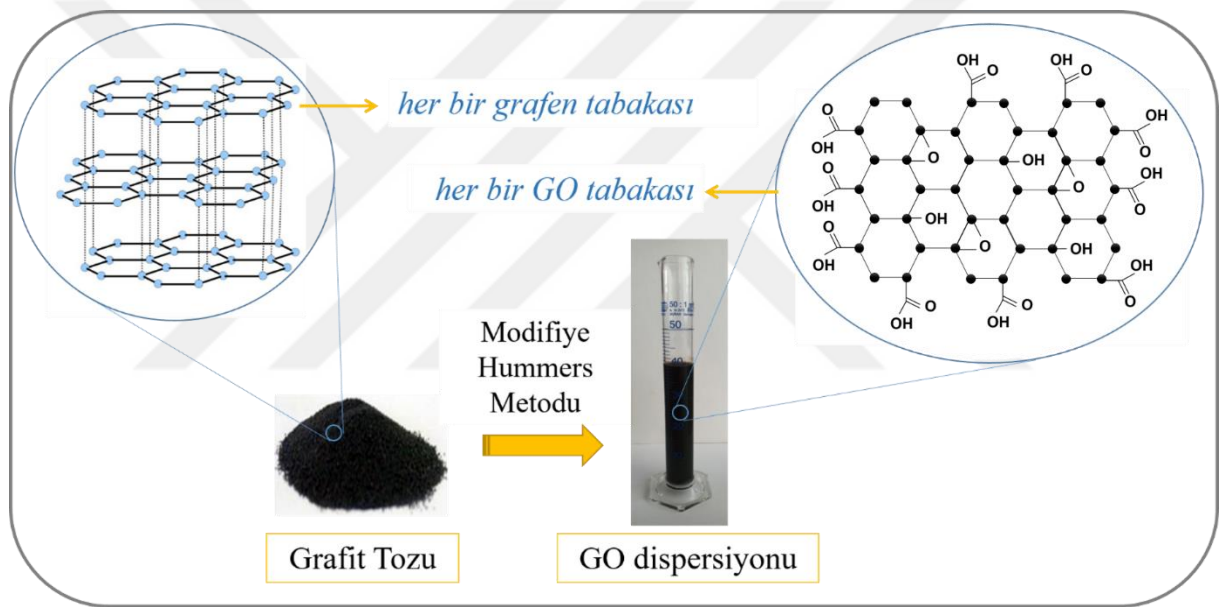
GO sentezinde modifiye Hummers yöntemi (Hummers and Offeman 1958) kullanılmıştır. GO, grafenin oksitlenmiş formudur ve daha sonra çeşitli uygulamalarda indirgenerek saf grafene dönüştürülebilir (Şekil 14). Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezindeki ilk adım, gerekli kimyasalların hazırlanmasıdır. Bu yöntemde grafit, çıkış maddesidir. Başlıca kullanılan kimyasallar arasında grafit tozu, sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum permanganat (KMnO_4), potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), fosfor pentaoksit (P_2O_5) ve saf su (H_2O) bulunur. 90°C 'ye kadar ısıtılan 12,5 mL derişik H_2SO_4 üzerine, 2,5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve 2,5 g P_2O_5 karıştırarak eklenir. Bu karışıma 3 g grafit tozu yavaşça eklendikten sonra 80°C 'de 5 saat bekletilir. Ürün, oda sıcaklığına gelince, 500 mL saf su eklenir ve bu hali ile bir gece beklenir. Daha sonra süzülür, süzüntü saf su ile birkaç kez yıkanır.

İkinci bir oksidasyon için, elde edilen ürün 0°C 'deki 115 mL derişik H_2SO_4 çözeltisine eklenir ve karıştırılır. 15 g KMnO_4 yavaş yavaş eklenirken sıcaklığın 10°C 'de sabit kalması sağlanır. Daha sonra 2 saat reaksiyon gerçekleşmesi için sıcaklık 35°C 'ye çıkarılır. Elde edilen karışım, sıcaklığın düşmesi için buz banyosuna alınır. Sıcaklık 50°C 'yi geçmemesi sağlanarak, 250 mL saf su eklenen karışım 2 saat karıştırılır. Elde edilen ürüne 750 mL saf su ve 12,5 mL %30'luk H_2O_2 eklenir. Bir gün oda sıcaklığında bekletilen ürün süzülür ve süzüntü birkaç kez 1:10 sulu HCl çözeltisi ve en son saf su ile yıkanır. Ürün atmosfer

koşullarında kurutulduktan sonra 3 hafta diyaliz edilir. Böylece GO hazırlanmış olur (Şekil 15). Süzülüp kurutulan GO katısı, su içerisinde sonikatör ile dispers edilerek, 7 mg/mL GO sulu dispersiyonu hazırlanır.



Şekil 14. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin moleküler yapısına ait temsili gösterim



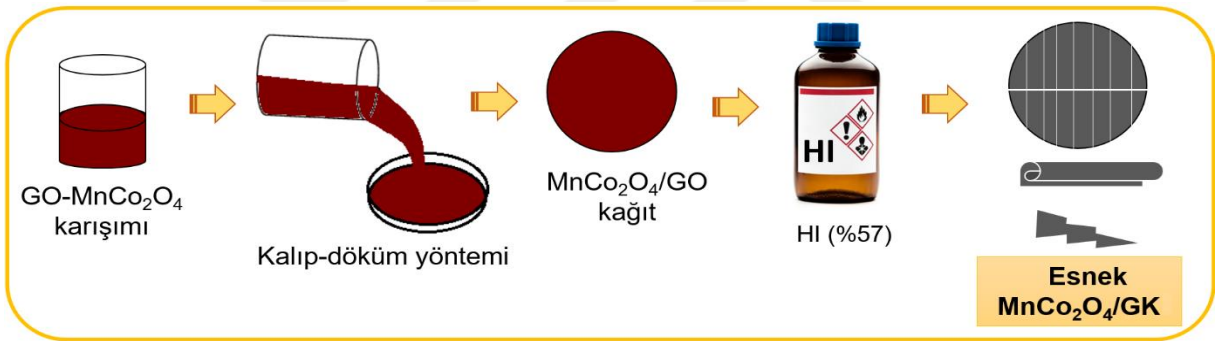
Şekil 15. Modifiye Hummers metodu ile GO sentezinin temsili gösterimi

➤ **MnCo₂O₄ sentezi:**

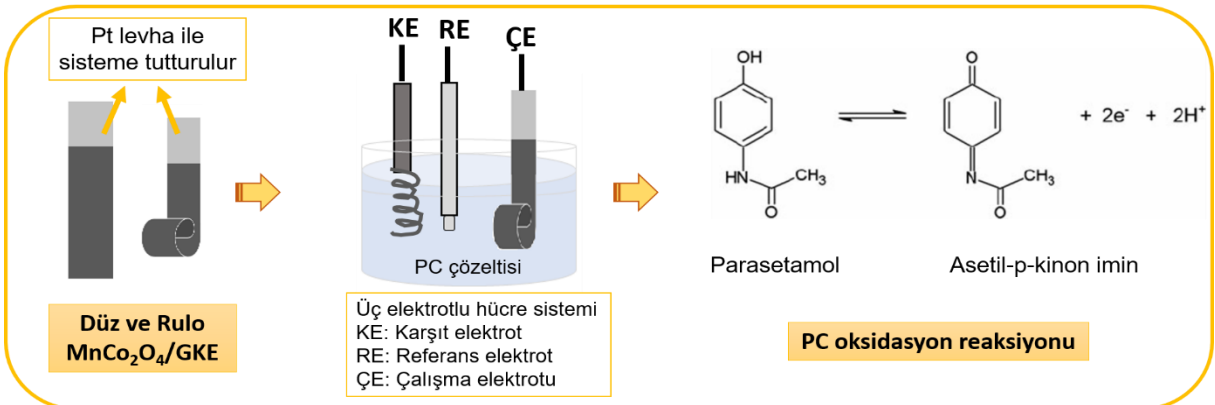
MnCo₂O₄, hidrotermal metot ve ardından tavlama işlemi ile sentezlenmiştir (Al-Rubaye *et al.* 2016). Bu amaçla; 2 mmol manganez sülfat (MnSO₄.H₂O), 1 mmol kobalt (II) nitrat (Co(NO₃)₂.6H₂O), 12 mmol üre (CH₄N₂O) ve 3 mmol amonyum florürün (NH₄F) saf su ve etanol çözeltisinde (1:1 h/h) manyetik karıştırıcı kullanarak çözülür. Elde edilen çözelti, Teflon kaplı bir hidrotermal otoklava aktarılır ve 8 saat boyunca 120°C'de tutularak reaksiyon gerçekleşmesi sağlanır. Otoklav daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakılır ve çökeltiler santrifüjleme ile toplandıktan sonra birkaç kez saf su ve etanol ile yıkanır. Elde edilen madde 80°C'de 6 saat kurutulduktan sonra 4 saat boyunca 400°C'de tavllanır. Böylece katı MnCo₂O₄ hazırlanmış olur.

MnCo₂O₄/GK'ın hazırlanışı:

20 mL GO dispersiyonuna (7 mg/mL); 20, 25, 30 mg MnCo₂O₄ katısı eklenerek farklı oranlarda GO-MnCo₂O₄ karışımları hazırlanır. Bu karışımlardan 15 mL alınarak bir kalıp (5 mm çapındaki petri kabı) içerisine dökülür ve içerdiği suyun buharlaşması sağlanır (Şekil 16). Dispersiyonun suyu buharlaştığında, farklı oranlardaki MnCo₂O₄/GO kağıtlar hazırlanmış olur. Bu kağıtlar, elektrot olarak kullanılacağı için, indirgenmeli ve böylece iletkenlik kazanması sağlanmalıdır. Kimyasal indirgeme işlemi için, elde edilen kağıtlar HI çözeltisi içerisinde bir saat bekletilir. Böylece MnCo₂O₄/GO kağıtların kimyasal indirgeme işlemi gerçekleştirilir. Birkaç kez etanol ve su ile yıkanan kağıtlar MnCo₂O₄/G kağıda (MnCo₂O₄/GK) dönüşmüş olur (Şekil 16). Elde edilen esnek MnCo₂O₄/GK, elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmak üzere, 3 x 0.5 cm² boyutlarında kesilerek esnek şerit veya esnek rulo kağıt elektrotlar hazırlanır (Şekil 16). Bu esnek elektrotlar, PC'nin elektrokimyasal tayininde çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır (Şekil 17). MnCo₂O₄ katılmadan hazırlanan GK elektrot, karşılaştırma yapmak için hem elektrokimyasal hem de karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.



Şekil 16. Esnek ve serbest duran MnCo₂O₄/GKE'un hazırlanışına ait temsili gösterim



Şekil 17. Esnek MnCo₂O₄/GK elektrotun PC'nin oksidasyon reaksiyonunda kullanımına ait temsili gösterim

Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat)

Potansiyostat, elektrokimyada kullanılan bir ölçüm cihazıdır. Elektrokimyada potansiyel kontrolü sağlayarak elektrokimyasal reaksiyonları incelemek ve ölçmek için kullanılır.

Potansiyostatlar, voltametri, amperometri, kronoamperometri gibi çeşitli elektrokimyasal tekniklerde kullanılır. Bu cihazlar, elektrotlar ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkını kontrol eder ve elektrokimyasal hücredeki akımı ölçer. Potansiyostatlar aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonlarda polarografik ölçümler yapmak, elektrokimyasal analizler gerçekleştirmek ve elektrokimyasal hücrelerin davranışını incelemek için kullanılır.

Potansiyostat, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmek için geri besleme (feedback) sistemi kullanır. Çalışma elektrotu, elektrokimyasal hücredeki reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur. Potansiyostat, önceden belirlenen bir hedef potansiyel değerini (set potansiyel) çalışma elektrotuna uygular. Ardından, çalışma elektrotundan geçen akımı ölçer ve geri besleme devresi vasıtasıyla hedef potansiyeli sürdürmeye çalışır. Geri besleme devresi, referans elektrotun potansiyelini ölçer ve çalışma elektrotunun potansiyelini buna göre ayarlar. Referans elektrot, sabit bir potansiyel sağlayan bir elektrot işlevini görür. Potansiyostat, çalışma elektrotunun potansiyelini, referans elektrotun sabit potansiyeliyle karşılaştırarak kontrol eder. Eğer çalışma elektrotunun potansiyeli hedef değere ulaşmazsa, potansiyostat, çalışma elektrotuna uygun bir gerilim uygular ve bu şekilde potansiyelini kontrol altında tutar. Bu sayede, elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında doğru potansiyelde ölçümler yapılabilir ve reaksiyon mekanizmaları, elektrokataliz, korozyon, elektrokimyasal analiz gibi çeşitli uygulamalar incelenebilir.

Elektrokimyasal çalışmalarda, GAMRY Instruments marka Reference 600 model işlemsel yükselteçli potansiyostat kullanılmıştır (Şekil 18).



Şekil 18. Potansiyostat cihazının fotoğrafı

Çözücü

Çözücü, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ortamı sağlar ve birçok faktörü etkileyebilir. Bu faktörler şu şekilde sıralanabilir:

- İletkenlik: Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrik akımının geçtiği bir ortamda gerçekleşir. Çözücünün iyi bir elektriksel iletkenlik göstermesi, elektrotlar arasındaki akımın verimli bir şekilde taşınmasını sağlar. İletkenlik, elektrokimyasal ölçümlerin hassasiyeti ve doğruluğu açısından kritik öneme sahiptir.
- Stabilite: Çözücünün elektrokimyasal reaksiyonlara karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak stabil olması gereklidir. Özellikle yüksek potansiyellerde ve reaksiyon koşullarında çözücünün bozunması, ölçümlerin güvenilirliğini etkileyebilir veya reaksiyonun doğru şekilde gerçekleşmesini engelleyebilir.
- Yarı hücre potansiyeli: Elektrokimyasal hücrelerde, elektrotlarla çözelti arasında bir sınır oluşur. Çözücünün özellikleri, yarı hücre potansiyellerini etkileyebilir. Örneğin, çözeltinin pH değeri, elektrot yüzeyindeki reaksiyonların hızını ve yönlendirmesini değiştirebilir.
- Elektrokimyasal reaksiyon hızı: Çözücünün viskozitesi, elektrokimyasal reaksiyon hızını etkileyebilir. Yüksek viskoziteli çözeltiler, elektrot yüzeyine olan difüzyonu yavaşlatabilir ve reaksiyon hızını azaltabilir. Optimum viskozite, reaksiyon hızını optimize etmek ve elektrokimyasal ölçümleri doğru bir şekilde yapmak için önemlidir.
- Elektrot ara yüzü: Çözücünün özellikleri, elektrot ve çözelti arasındaki ara yüzü etkileyebilir. İyi bir çözücü, elektrot yüzeyinde istenmeyen pasivasyon (yüzeyin etkisizleşmesi) veya adsorpsiyon olaylarını minimize edebilir ve elektrot reaktivitesini artırabilir.

Bu faktörlerin yanı sıra, elektrokimyasal reaksiyonların doğasına, ölçümün yapıldığı elektrokimyasal tekniğe ve araştırmanın amacına bağlı olarak çözücü seçimi önemlidir. Örneğin, organik çözücüler, biyolojik sistemlerde veya organik bileşiklerin elektrokimyasal analizinde yaygın olarak kullanılırken, sulu çözücüler genel olarak elektrokimyasal çalışmalarda tercih edilmektedir.

Elektrokimyasal çalışmalar, sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. PC tayini deneylerinde 0,1 M fosfat tampon çözeltisi (pH:7,0) kullanılmıştır.

Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, elektrik akımının kullanıldığı kimyasal analiz teknikleridir. Bu yöntemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleşen reaksiyonlara dayanır ve birçok uygulama alanında kullanılır. Bazı temel elektrokimyasal yöntemler şöyledir:

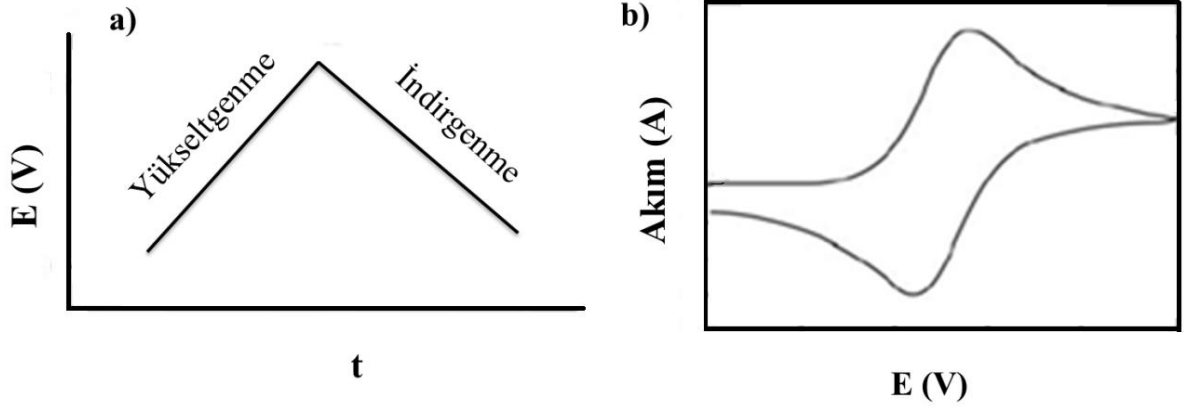
- **Voltametri:** Voltametri, elektrokimyasal hücrede potansiyel değişiklikleri kullanarak elektrokimyasal reaksiyonları inceleyen bir tekniktir. Bu yöntemde, elektrot üzerine uygulanan potansiyel değişirken, elektrokimyasal hücredeki akım ölçülür.

Voltametri, elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği, elektrokimyasal özellikler ve analitik tayinler gibi birçok alanda kullanılır. Yöntem, redoks reaksiyonlarını, elektrokataliz etkinliğini, elektrokimyasal analizleri ve maddelerin elektrokimyasal davranışını anlamak için kullanışlıdır.

Voltametri deneyinde, bir potansiyostat kullanılarak elektrot potansiyeli belirli bir hızda değiştirilir. Bu değişim genellikle potansiyel taraması (scan) veya basamak potansiyel değişimi şeklinde olabilir. Potansiyel değişimi sırasında elektrokimyasal hücrede akım ölçülür. Elde edilen akım-potansiyel verileri, voltamogram olarak adlandırılır.

Voltamogramlar, elektrokimyasal reaksiyonların karakteristik özelliklerini ortaya koyar. Bu veriler, elektrokimyasal reaksiyonların hızını, reaksiyon mekanizmalarını, redoks tepkimelerini ve elektrokimyasal tepkilerin ileri geri tepkimelerini belirlemek için kullanılır. Ayrıca, voltametri ile çözeltideki analitlerin tayini de gerçekleştirilebilir. Analit moleküllerinin potansiyeldeki değişikliklere olan yanıtı, analitin varlığı ve konsantrasyonu hakkında bilgi sağlar.

Dönüşümlü voltametri, voltametrik yöntemlerden biridir ve elektrokimyasal reaksiyonların incelenmesi için kullanılır. Dönüşümlü voltametri, potansiyelde sırasıyla artış ve azalış uygulanarak gerçekleştirilen bir potansiyel taraması tekniğidir (Şekil 19).



Şekil 19. Dönüşümlü voltametrinde, a) çalışma elektrotuna uygulanan doğrusal potansiyel programı ve b) elde edilen dönüşümlü voltamogram

Dönüşümlü voltametri deneyinde, elektrot potansiyeli belirli bir hızda artırılırken (tarama hızı), ardından tersine çevrilerek azaltılır. Bu potansiyel taraması döngüsü, genellikle belirli bir voltaj aralığında ve belirli bir sayıda tekrarlanır.

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği, elektrokimyasal özellikler ve analitik tayinlerin incelenmesinde kullanılır. Potansiyel değişimi sırasında elektrokimyasal hücrede akım ölçülerek elde edilen akım-potansiyel verileri, dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılır.

Dönüşümlü voltamogramlar, elektrokimyasal reaksiyonların karakteristik özelliklerini gösterir. Bu veriler, reaksiyon hızlarını, redoks tepkimelerini, elektrokimyasal tepkimelerin mekanizmalarını ve elektrokimyasal sistemlerin davranışını anlamak için kullanılır.

Voltametri, elektrokimyada yaygın olarak kullanılan bir tekniktir ve birçok uygulama alanına sahiptir. Biyokimya, ilaç keşfi, çevre analizi, elektrokimyasal sensörler ve elektrokimyasal hücrelerin karakterizasyonu gibi alanlarda kullanılan önemli bir araştırma aracıdır.

- **Amperometri:** Elektrokimyasal yöntemlerden biri olan amperometri elektrik akımının ölçülmesi üzerine dayanan bir analiz tekniğidir. Bu yöntemde, elektrokimyasal hücrede sabit bir potansiyelde çalışan bir elektrot kullanılır ve elektrot üzerinden akan akım ölçülür.

Amperometri deneyinde, elektrokimyasal hücredeki analit elektrot üzerinde reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucunda elektron transferi gerçekleşir ve elektrot yüzeyinde akım oluşur. Bu akım, elektrot ile elektrokimyasal hücre arasındaki potansiyel farkıyla orantılıdır.

Amperometri, çeşitli uygulama alanlarında kullanılır. Biyosensörler, elektrokimyasal dedektörler, analitik tayinler ve elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği gibi birçok alanda amperometri yöntemi kullanılmaktadır. Örneğin, biyosensörlerde, biyolojik bir tanıtıcı (örneğin, enzim) ile elektrot arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan akım ölçülerek analit tespit edilebilir.

Amperometri, hassas ve hızlı analizler yapma yeteneği, düşük miktarda analit tespiti için duyarlılık ve basit deney kurulumu ile avantaj sağlar. Ancak, yüksek konsantrasyonlarda analitlerin elektrot yüzeyine bağlanması veya elektrot reaktivitesinin azalması gibi sınırlamalar da bulunmaktadır.

- Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Empedans Spectroscopy: EIS): Empedans spektroskopisi, elektrokimyasal hücreye uygulanan bir alternatif akımın tepkisini inceleyen bir analiz yöntemidir. Bu yöntemde, elektrokimyasal sistemdeki elektriksel empedans, farklı frekanslarda ölçülür ve analiz edilir.

Empedans, bir elektriksel sistemdeki direnç, kapasitans ve indüktans gibi elektriksel özelliklerin bir kombinasyonudur. Empedans spektroskopisi, elektrokimyasal hücredeki elektrot ve çözelti arayüzündeki elektriksel direnci (empedans) ölçerek sistemdeki reaksiyon kinetiği, elektrokimyasal yüzey özellikleri ve elektrokimyasal arayüzün davranışı hakkında bilgi sağlar.

Empedans spektroskopisi deneyinde, elektrokimyasal hücreye alternatif akım uygulanır ve bu akıma bağlı olarak hücredeki voltaj ve akım ölçülür. Genellikle geniş bir frekans aralığında alternatif akım uygulanır ve bu süreçte hücrenin empedansı ölçülür. Elde edilen veriler, bir empedans spektrumu olarak adlandırılır.

Empedans spektrumu, frekansa bağlı olarak direnç, kapasitans ve indüktans gibi elektriksel bileşenlerin davranışını gösterir. Bu veriler, elektrokimyasal hücrenin geçiş direnci, yüzey özellikleri, elektrot-katot arayüzü ve elektrokimyasal reaksiyon kinetiği gibi bilgileri ortaya koyar.

Empedans spektroskopisi, elektrokimyasal sistemlerin karakterizasyonunda ve analizinde kullanılır. Reaksiyon hızı, elektrokimyasal yüzeyin durumu, elektrokimyasal kapasitans, elektrokimyasal empedans tayini ve elektrokimyasal mekanizmaların anlaşılması gibi birçok bilgi elde etmek için kullanışlıdır.

Bu yöntem, biyomedikal uygulamalarda, elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesinde, elektrokimyasal depolama cihazlarının karakterizasyonunda ve elektrokimyasal

araştırmalarda yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Empedans spektroskopisi, kompleks elektrokimyasal sistemlerin analizinde önemli bir rol oynar ve sistemlerin performansının ve stabilitesinin değerlendirilmesine yardımcı olur.

- **Kronoamperometri:** Kronoamperometri, bir elektrokimyasal hücrede potansiyelin aniden değiştirildiği bir yöntemdir. Potansiyel değişikliğine tepki olarak akımın zamanla ölçülmesi esasına dayanır. Kronoamperometri, elektrokimyasal reaksiyon hızı, elektrokimyasal kinetikler, elektrokimyasal tayinler ve biyosensörlerde kullanılır.

Bu elektrokimyasal yöntemler, kimyasal analizde, elektrokimyasal araştırmalarda ve endüstriyel uygulamalarda önemli bir rol oynar. Her yöntemin kendi avantajları, hassasiyeti ve sınırlamaları vardır, bu nedenle kullanılacak yöntem, uygulama gereksinimlerine ve araştırma hedeflerine bağlı olarak seçilir.

Tez kapsamında, PC'nin elektrokimyasal tayini için dönüşümlü voltametri ve amperometri teknikleri kullanılmıştır. Hazırlanan esnek kağıt elektrotun elektrokimyasal performansı, voltametri ve EIS ile araştırılmıştır. Gerçek numune ve girişim deneyleri amperometri ile gerçekleştirilmiştir.

X ışınları difraksiyon spektroskopisi (XRD)

X ışınları difraksiyon spektroskopisi, kristal yapıların ve malzemelerin yapısal özelliklerinin analiz edilmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, X ışınlarının madde üzerinde yayılması ve kırılması sonucu oluşan difraksiyon desenlerinin incelenmesine dayanır.

X ışınları, kısa dalga boylarına ve yüksek enerjiye sahip elektromanyetik radyasyon türüdür. X ışınları difraksiyon spektroskopisi, bir kristal yapısı içinde atomik düzenin neden olduğu X ışınlarının difraksiyonunu kullanarak kristal yapıyı ve atomik düzenlemeleri belirlemeyi sağlar.

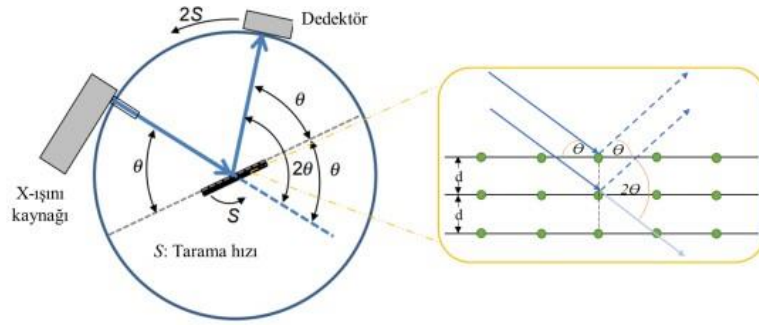
Bu teknikte, X ışınları örnek üzerine yönlendirilir ve örnek tarafından saçılırlar. Difraktometre adı verilen bir cihaz, saçılan X ışınlarının açılarını ve yoğunluklarını ölçer. Örnek üzerindeki atom düzenlemeleri, difraksiyon desenindeki yayılma açılarından ve yoğunluklardan çıkarılabilir.

X ışınları difraksiyonu, kristal yapıdaki atomların düzenli dizilimine bağlı olarak karakteristik desenler oluşturur. Bu desenler, Bragg Yasası olarak bilinen fiziksel bir prensibe dayanır. Bragg Yasası'na göre, X ışınları, bir kristal yapı içindeki düzenli atom dizilimleri

tarafından belirli açılarda saçılır ve oluşan difraksiyon deseni, atom düzenlemesinin bir yansımasıdır (Şekil 20).

X ışınları difraksiyon spektroskopisi, kristal yapıların belirlenmesinde ve malzemelerin yapısının analizinde kullanılır. Özellikle kristalografi, mineraloji, malzeme bilimi ve katı hal fizik gibi alanlarda önemli bir araçtır. Bu teknik, kristal yapıların belirlenmesi, kristal kusurlarının analizi, kristal büyümesinin incelenmesi, malzemelerin faz analizi ve kristal yapıların moleküler düzeyde anlaşılması gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

X ışınları difraksiyon spektroskopisi, malzemelerin atomik düzenlemelerini ve kristal yapılarını incelemek için güçlü bir araçtır. Kristal yapıların belirlenmesi, malzeme özelliklerinin anlaşılması ve yeni malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesi gibi alanlarda büyük öneme sahiptir.



Şekil 20. XRD tekniğinin ve X-ışınlarının kristal yapıda kırınımının temsili olarak gösterimi (Epp 2016)

Hazırlanan esnek kağıtların kristal yapı analizi için Rigaku marka Mini Flex model XRD cihazı kullanılmıştır.

X ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), bir malzemenin yüzeyindeki elektronların enerji dağılımını inceleyen bir analiz tekniğidir. Bu teknik, X ışınları tarafından malzeme yüzeyine uygulanan ışınım sonucunda fotoelektronların çıkarılması ve bu fotoelektronların enerjilerinin ölçülmesi prensibine dayanır. Çıkan fotoelektronlar, malzemenin elektronik yapı ve yüzey bileşimine dair bilgi taşırlar. Fotoelektronlar enerjilerine göre ayrıştırılır ve enerji analiz cihazlarıyla ölçülür. Bu şekilde, fotoelektronların enerji dağılımları elde edilir. Enerji dağılımı, malzemenin yüzey bileşimi, bağ yapısı, oksidasyon durumu ve elektronik özellikleri hakkında bilgi sağlar.

XPS'nin bazı avantajları şunlardır:

1. Kimyasal Bileşim: Malzeme yüzeyindeki elementlerin ve bileşiklerin kimyasal bileşimini belirler.
2. Hassasiyet: İnce bir tabaka kalınlığında bile malzeme yüzeyini analiz edebilir.
3. Yüzey Durumu: Yüzeyin oksidasyon durumunu ve yüzeydeki farklı bağ yapısını belirleyebilir.
4. Yüzey Temizliği: Yüzey temizliği ve arıtma işlemlerinin etkinliğini değerlendirebilir.
5. Yıkıcı değildir: Numuneye zarar vermeden analiz eder.

XPS, malzemelerin yüzey özelliklerinin anlaşılması ve kontrol edilmesi için önemli bir araçtır. Malzemelerin işlevsel özelliklerini belirlemede, yüzey modifikasyonları ve kaplamaların analizinde, katı hal fiziksel ve kimyasal araştırmalarda yaygın olarak kullanılır.

Hazırlanan esnek kağıtların yapısal karakterizasyonları için SPECS EA 300 marka XPS cihazı kullanılmıştır.

Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

Ultraviyole (UV)-Görünür bölge spektroskopisi, bir malzemenin veya çözeltinin UV ve görünür ışık aralığında (yaklaşık 200 ila 800 nanometre) absorpsiyon ve yansıma özelliklerini inceleyen bir analiz tekniğidir. Bu spektroskopi tekniği, malzemenin moleküler yapısı, konsantrasyonu, kimyasal bağları ve elektronik geçişleri hakkında bilgi sağlar.

UV-Görünür bölge spektroskopisinde, malzemeye veya çözeltiliye belirli bir dalga boyunda (genellikle ışığın geçtiği bir referansla karşılaştırılarak) ışık verilir. Malzeme veya çözelti bu ışığı absorbe eder ve belirli dalga boylarında ışık enerjisini soğurur. Soğurulan ışık miktarı, farklı dalga boylarında ölçülerek bir spektrum elde edilir.

Elde edilen spektrum, absorbans spektrumu olarak adlandırılır. Spektrum, malzemenin veya çözeltinin farklı dalga boylarında ışığı ne kadar soğurduğunu gösterir. Moleküler düzeyde, belirli dalga boylarında elektronik geçişler gerçekleşir ve bu geçişler spektrumda absorbans pikleri olarak görünür.

UV-Görünür spektroskopisi, kimyasal analiz, malzeme karakterizasyonu, biyokimya, moleküler biyoloji, gıda ve ilaç endüstrisi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılır. Örneğin, bir bileşiğin konsantrasyonunu belirlemek veya bir reaksiyonun ilerleyişini izlemek için kullanılabilir. Ayrıca, malzemelerin optik özelliklerini ve renklerini belirlemek için de kullanışlıdır.

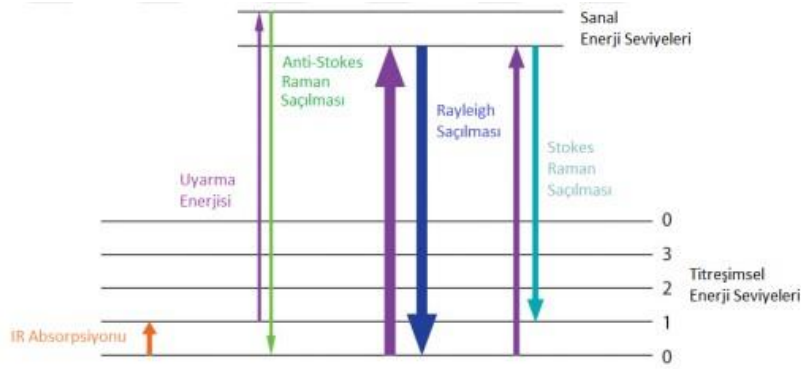
Tez kapsamında sentezlenen GO dispersiyonunun optiksel karakterizasyonu Shimadzu Europe-UV-3101 PC cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, bir malzemenin ışıkla etkileşimini kullanarak moleküler yapı ve titreşim özellikleri hakkında bilgi sağlayan bir analiz tekniğidir. Bu spektroskopi yöntemi, malzeme üzerine düşen ışığın saçılması sonucu oluşan Raman yayılımını ölçerek çalışır (Şekil 21).

Raman spektroskopisi, moleküllerin içerdiği kimyasal bağlar ve atomlar arasındaki titreşimlerden kaynaklanan enerji değişimlerini inceleyerek bilgi elde eder. Bir malzemeye lazer veya güçlü bir ışık kaynağından düşen ışık, malzeme tarafından saçılır. Raman saçılması, ışığın malzemeyle etkileşimi sırasında, fotonların enerjilerinin bir kısmının artması veya azalması sonucunda ortaya çıkar.

Raman spektrumu, saçılan ışığın dalga sayısına bağlı olarak elde edilen bir spektral dağılımdır. Spektrum, saçılmanın frekans veya dalga sayısı değişikliklerini gösterir. Raman spektrumu, malzemenin moleküler yapısı, moleküler bağların gücü, kristal yapı, izomerlerin ayırt edilmesi, moleküler dönüşümler ve kimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi sağlar. Spektroskopik veriler, malzemenin tanımlanması, karakterizasyonu ve kalite kontrolü gibi birçok amaç için kullanılır. Ayrıca, biyomedikal araştırmalarda, malzeme biliminde ve malzeme tasarımında önemli bir rol oynar.



Şekil 21. Rayleigh ve Raman saçılımının molekül enerji diyagramı temsili gösterimi

Hazırlanan grafen temelli kağıt elektrotların yapısal karakterizasyonunda Renishaw invia marka Raman cihazı kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), bir numunenin yüzeyini incelemek ve görüntülemek için kullanılan bir mikroskopi tekniğidir. SEM, numuneye odaklanmış bir

elektron demeti göndererek numuneden yansıyan veya saçılan elektronları toplar ve görüntü oluşturur.

SEM'in çalışma prensibi, numuneye yönlendirilen yüksek enerjili elektron demetinin numune ile etkileşimi üzerine dayanır. Elektron demeti numune yüzeyinde saçılır ve numuneden yansıyan veya saçılan elektronlar toplanır. Bu elektronlar, detektörler tarafından algılanır ve sinyalleri görüntüleyiciye aktarılır.

SEM, yüksek çözünürlükte yüzey görüntüleri elde etme yeteneğiyle bilinir. Geleneksel ışık mikroskoplarının aksine, SEM elektronları kullanır ve bu nedenle daha küçük ölçekli detayları inceleme fırsatı sunar. SEM görüntüleri, numunenin topografik detaylarını, yüzey morfolojisini, yapısal özellikleri ve bileşimini görselleştirmek için kullanılır.

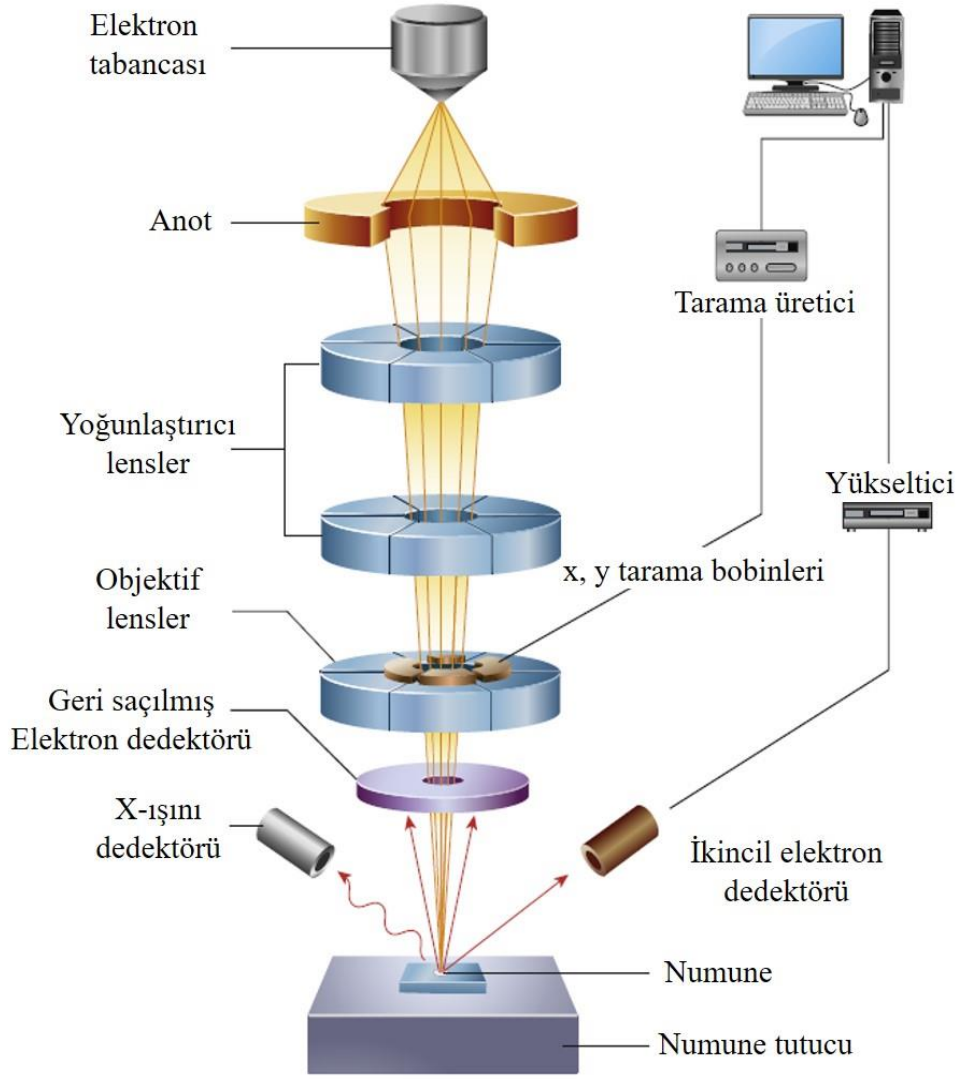
SEM'in bir avantajı da büyük bir odak derinliği sağlamasıdır. Bu, numunenin farklı derinliklerdeki detayların aynı anda net bir şekilde görüntülenebilmesini sağlar. Bu özellik, numunenin üç boyutlu yapısını değerlendirme fırsatı sunar (Şekil 22).

SEM ayrıca, numunenin elektron demeti altında ısıtılarak veya üzerine ince bir metal tabaka uygulanarak görüntülenmesini sağlayan örneklem tekniklerine de sahiptir. Bu durum, elektronların numuneyle etkileşimini optimize ederek daha iyi kontrast ve detay elde etmeyi mümkün kılar.

SEM, malzeme bilimi, biyoloji, jeoloji, nanoteknoloji, elektronik, arkeoloji ve forensik bilim gibi birçok alanda kullanılan önemli bir araştırma aracıdır. Numunelerin yüzey özelliklerini, parçacık boyutlarını, mikroyapılarını, kalite kontrolünü ve araştırma amaçlı analizlerini gerçekleştirmek için yaygın olarak kullanılır.

SEM cihazında aynı zamanda enerji ayırmalı X-ışını (EDX) tekniği de kullanılabilir. EDX bir numunenin X-ışını saçılması sırasında yayılan karakteristik enerjili X-ışınlarını analiz etmek için kullanılan bir spektroskopi yöntemidir. EDX, numunenin bileşimini ve elementel dağılımını belirlemek için kullanılır.

Bir numuneye elektron demeti uygulandığında, numunedeki atomlarla etkileşime girerek karakteristik X-ışınları üretirler. Bu karakteristik X-ışınlarının enerjileri, atomik yapılarından kaynaklanır ve her bir elemente özgüdür. EDX analizinde, saçılan veya yayılan X-ışınları enerjilerine göre ayrıştırılır ve enerji dağılımı spektrumu elde edilir. Bu spektrum, numunede bulunan elementlerin kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılır. Her elementin karakteristik X-ışını enerjileri bilindiği için, enerji spektrumu üzerindeki pikler elementlerin varlığını gösterir.



Şekil 22. SEM cihazının temsili gösterimi (Inkson 2016).

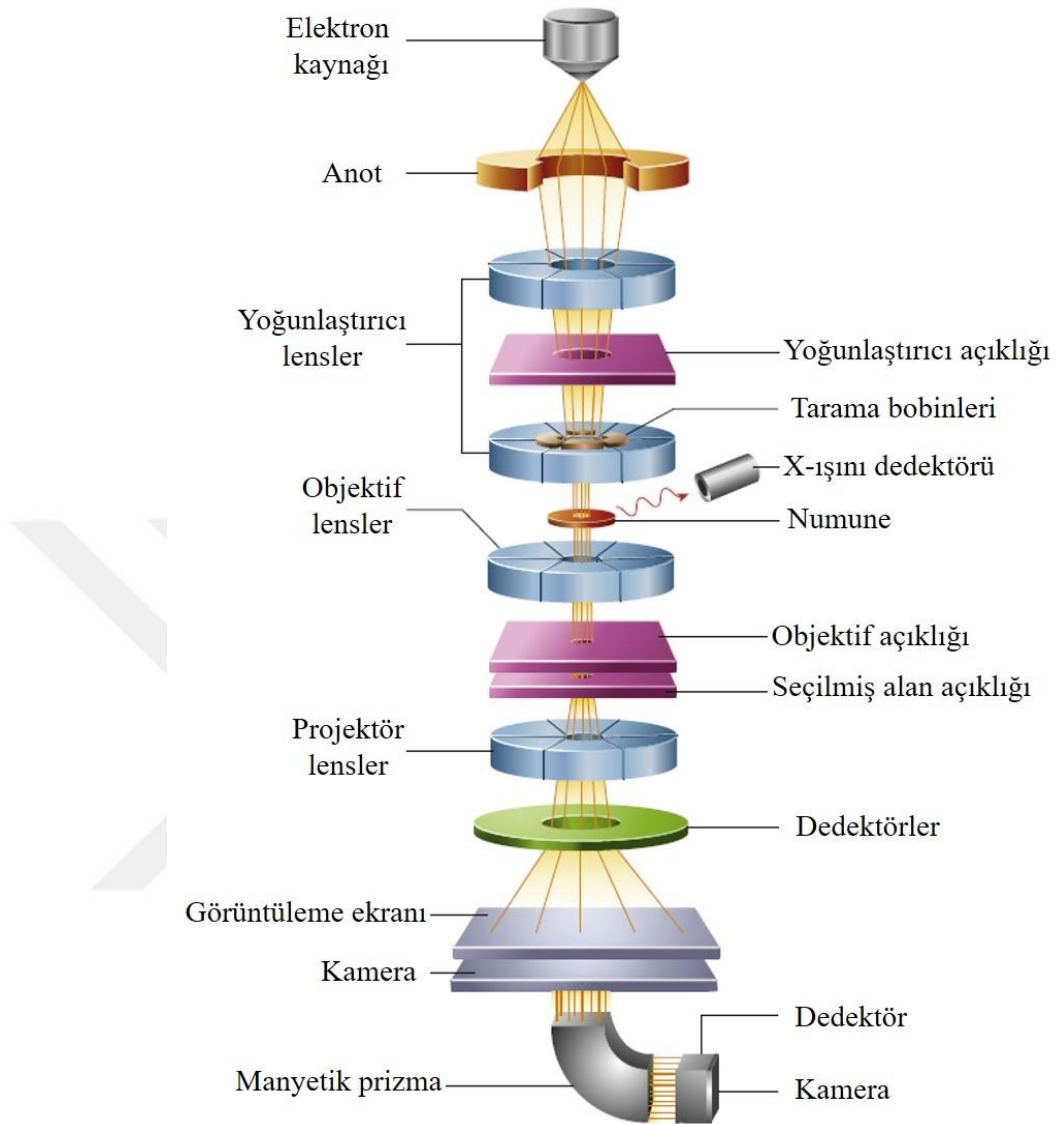
Hazırlanan kağıt elektrotların yüzey ve yanal kesit görüntüleri SEM tekniği ile elde edilmiştir. Elektrotların kimyasal yapı analizi için EDX tekniği kullanılmıştır. Bu analizler FEI-Inspect S50 SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), elektronlar kullanarak nesnelerin ayrıntılı yapısını incelemek için kullanılan bir görüntüleme tekniğidir. TEM, elektronların nesneden geçerek bir ekran veya algılayıcı tarafından toplanmasına dayanır ve yüksek çözünürlükte görüntüler elde etmek için kullanılır (Şekil 23).

TEM'in çalışma prensibi, bir elektron kaynağından üretilen elektron demetinin hızlandırılması ve bir dizi manyetik lens ve diyafram kullanılarak şekillendirilmesidir. Şekillendirilmiş elektron demeti, ince bir örneğe yönlendirilir. Elektron demeti, örnekteki atomlarla etkileşime girer. Elektronların bir kısmı örneğin içinden geçerken bir kısmı ise saçılır veya soğurulur. Bu etkileşim sonucunda, geçen veya saçılan elektronların yoğunluğu

ve yönleri değişir. Birçok elektronun toplanması ve detektörlerle kaydedilmesiyle bir görüntü oluşur.



Şekil 23. TEM cihazının temsili gösterimi (Inkson 2016)

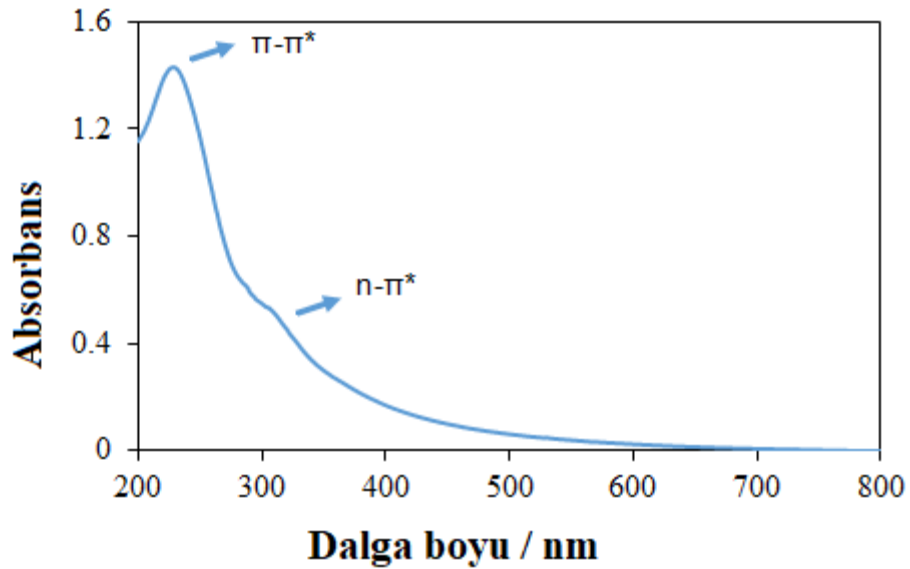
TEM, çok ince örneklerin (genellikle 100 nanometre veya daha az kalınlıkta) incelenmesi için uygundur. Elektron demetinin yüksek enerjisi, atomik çözünürlükte ayrıntıların görülebilmesini sağlar. Bu teknik, kristal yapıların, malzeme mikroyapılarının, nanomalzemelerin, proteinlerin, virüslerin ve diğer biyolojik örneklerin incelemesinde yaygın olarak kullanılır.

TEM, malzeme bilimi, nanoteknoloji, biyoloji, tıp, malzeme karakterizasyonu, yarıiletken teknolojisi ve diğer birçok alanda yaygın olarak kullanılan güçlü bir görüntüleme ve analiz aracıdır.

Tez kapsamında hazırlanan GO dispersiyonunun yapısal karakterizasyonu için Hitachi HighTech HT7700 marka TEM cihazı kullanılmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, parasetamolün (PC) elektrokimyasal tayini için esnek serbest duran grafen esaslı kağıt elektrot tasarlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu amaçla; MnCo_2O_4 ve grafenden oluşan dispersiyon kullanılarak kalıp-döküm metodu ile $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot hazırlanmıştır. Karşılaştırma amacıyla GK, yine aynı metot ile elde edilmiştir. Sentezlenen maddelerin ve hazırlanan kağıt elektrotların; SEM, EDX, XPS, XRD, UV-Görünür Bölge Spektroskopisi, FT-IR, EIS, Raman spektroskopisi ve voltametri teknikleri ile morfolojik, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerine ait karakterizasyonu sağlanmıştır. PC'nin tasarlanan $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve PC için gerçek numune ve girişim çalışmalarının yanı sıra, elektrotun stabilitesi de araştırılmıştır.

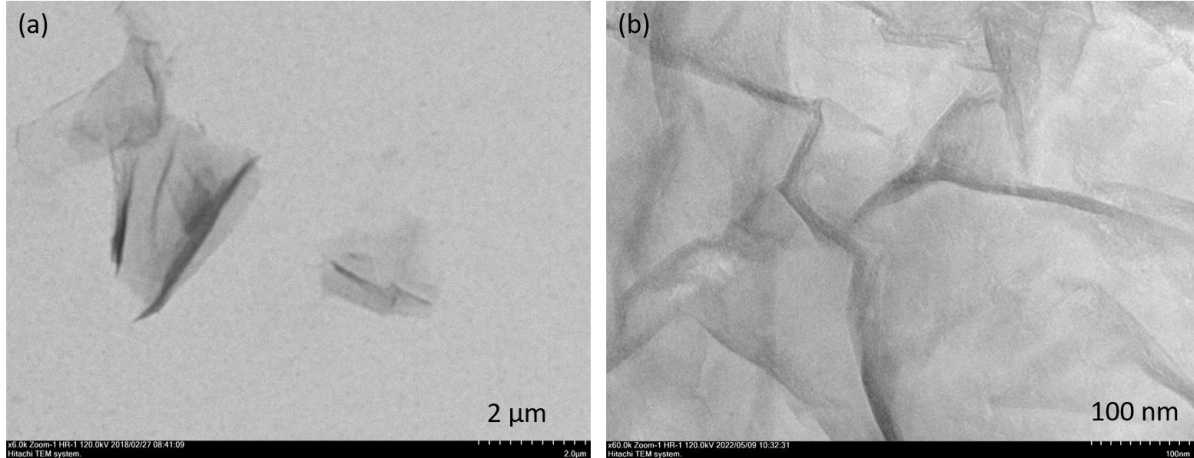


Şekil 24. GO dispersiyonuna ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

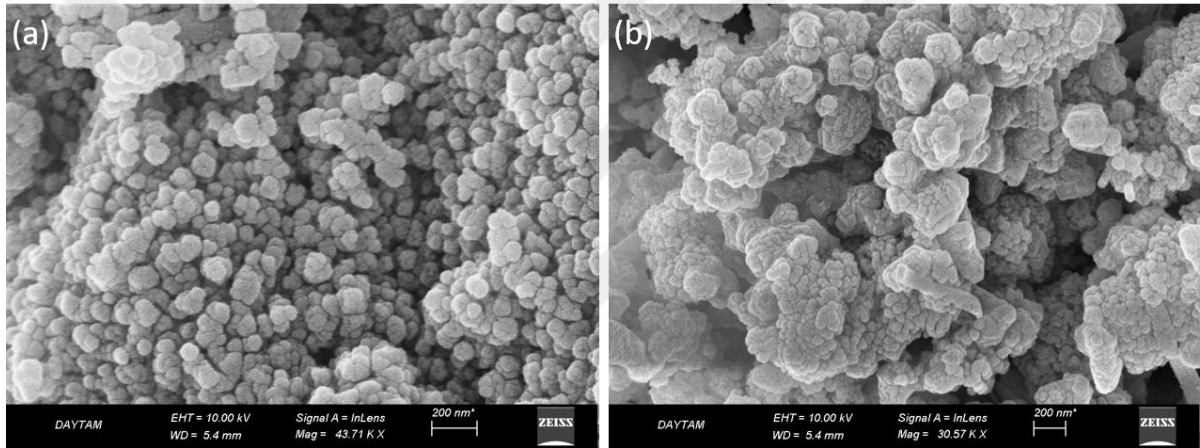
İlk olarak modifiye Hummers yöntemi kullanılarak kimyasal yolla grafen oksit (GO) sentezlenmiş ve hazırlanan GO dispersiyonu karakterize edilmiştir. Seyreltik GO dispersiyonunun UV-görünür bölge spektroskopisi alınmıştır. Şekil 24'teki GO dispersiyonuna ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, yaklaşık 300 nm'de oluşan absorpsiyon bandının GO yapısındaki C=O bağlarından kaynaklanan $n-\pi^*$ geçişine karşılık geldiği ve yaklaşık 233 nm dalga boyunda oluşan ana pikin aromatik C-C bağlarının $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklandığı bilinmektedir (Zhao *et al.* 2019).

GO dispersiyonunun karakterizasyon işleminde ikinci olarak TEM tekniği kullanılmış ve GO'ya ait TEM görüntüleri Şekil 25'te verilmiştir. Şekil 25'teki görüntülerde, GO

tabakaları ve bu tabakaların karakteristik kırışık yapısı net bir şekilde görülmüştür (Huang *et al.* 2018).

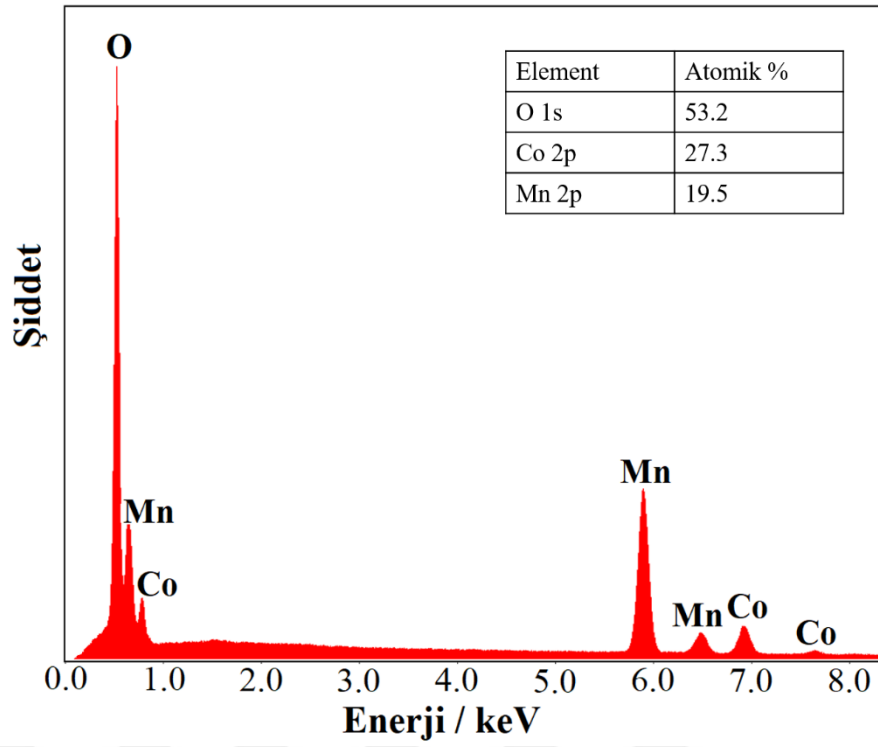


Şekil 25. GO'ya ait (a) düşük ve (b) yüksek büyütmelelerdeki TEM görüntüleri

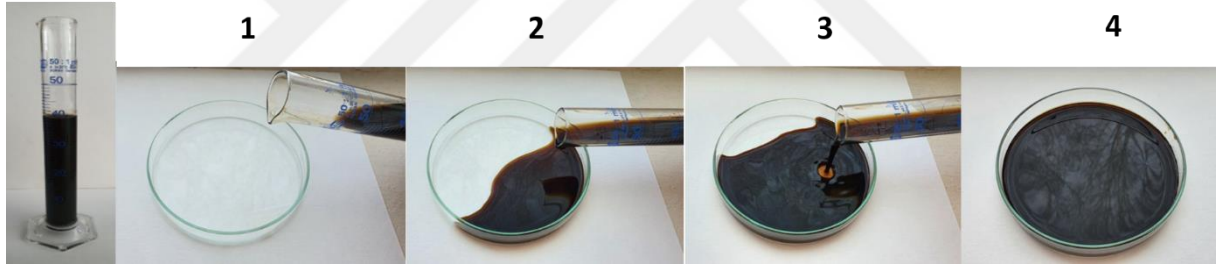


Şekil 26. Toz MnCo_2O_4 katısının tavlama sonrası (a) düşük ve (b) yüksek büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri

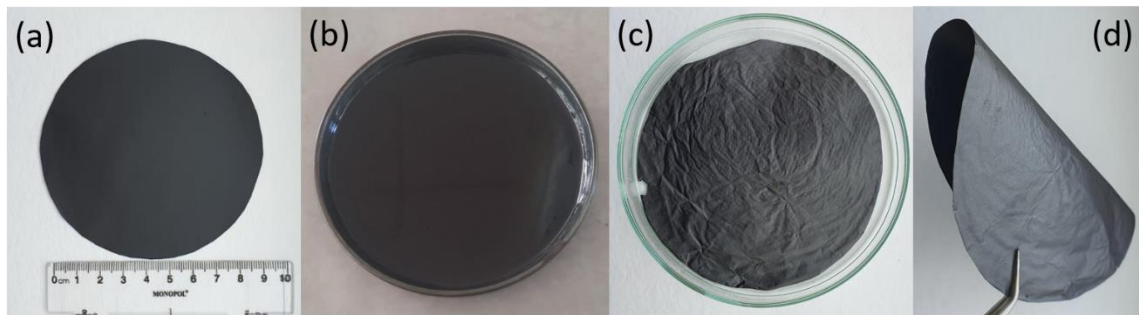
Hidrotermal metot ile sentezlenen MnCo_2O_4 katısının tavlama sonrasına ait FESEM görüntüsü Şekil 26'da verilmiştir. Görüntülerde MnCo_2O_4 katısının bir araya gelmiş köşeli yapılar sergilediği belirlenmiştir. EDS spektrumunda ise MnCo_2O_4 katısının bileşiminde atomik oran olarak % 19,5 Mn, %27,3 Co ve % 53,2 O elementlerinin varlığı gözlenmiştir (Şekil 27) (Zhao *et al.* 2019).



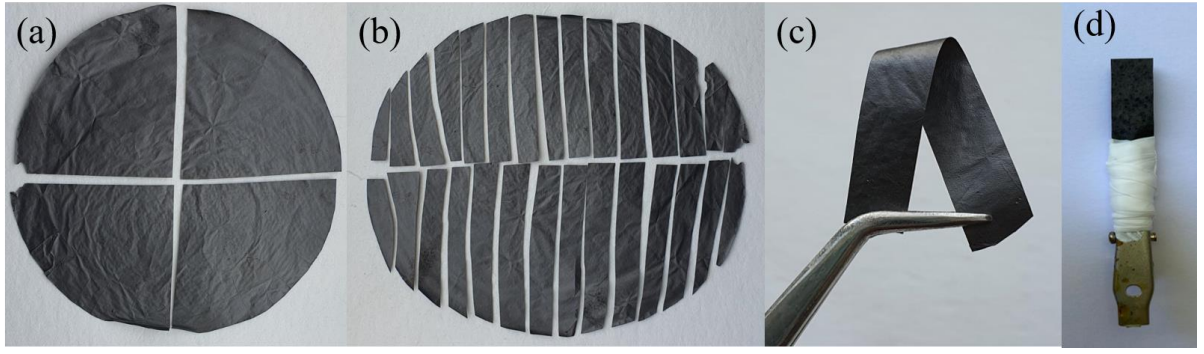
Şekil 27. Toz MnCo_2O_4 katısına ait EDS spektrumu



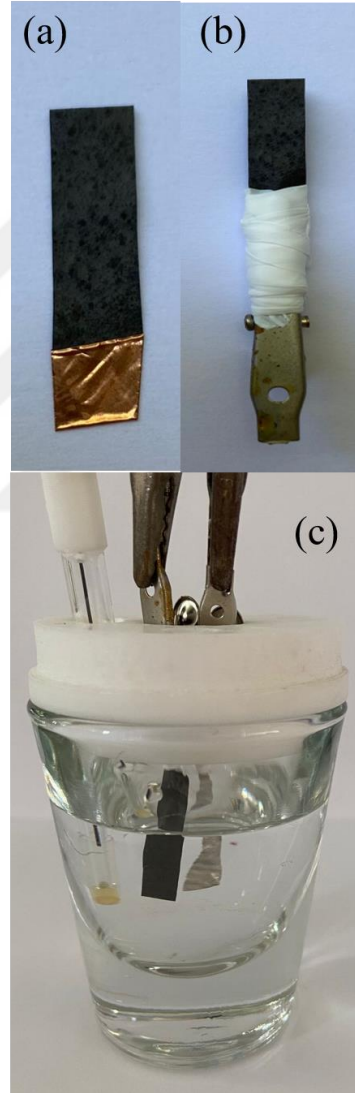
Şekil 28. $\text{GO-MnCo}_2\text{O}_4$ dispersiyonunun kalıba dökülmesini gösteren işlem basamakları (1-4)



Şekil 29. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ kağıdın; boyutunu gösteren (a) ve HI içerisindeki (b) fotoğrafı. Esnek $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ın fotoğrafı (c-d)



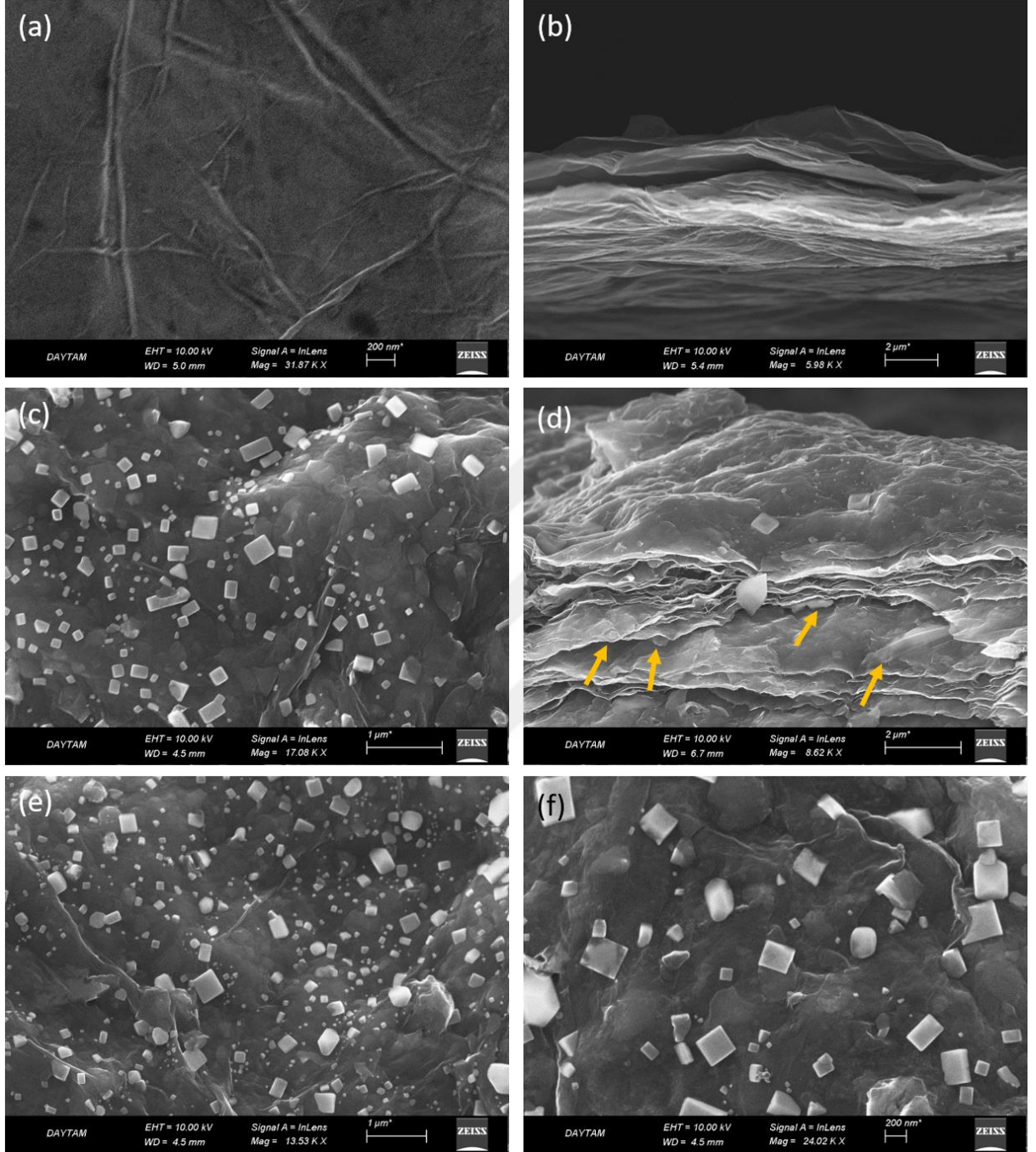
Şekil 30. Şerit haline getirilen (a-c) ve elektrokimyasal çalışmalar için hazırlanan (d) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$



Şekil 31. Esnek $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun çalışma elektrotu olarak hazırlanmasına (a, b) ve üç elektrotlu hücre sisteminde $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun kullanılmasına ait fotoğraflar (c)

Sentezlenen GO ve MnCo_2O_4 katısı sonikasyon ile dispers edilmiş ve elde edilen GO- MnCo_2O_4 dispersiyonundan 20 mL bir petri kabına dökülmüştür (Şekil 28). Karışımın içerdiği suyun buharlaşması sağlandığında, Şekil 29.a'daki kağıt elde edilmiştir. Bu kağıdın iletkenlik kazanması için HI içerisinde kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil

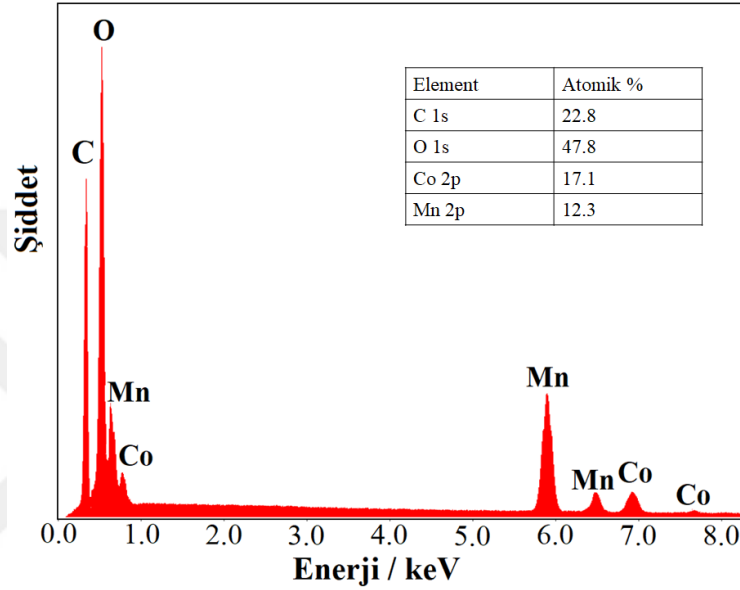
29.b). İndirgendikten sonra kağıt bol etanol ve su ile yıkandıktan sonra esnek $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elde edilmiştir (Şekil 29.c ve d).



Şekil 32. GK'nın yüzey (a) ve yanall (b); $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ın farklı büyütmeledeki yüzey (c, e, f) ve yanall (d) FESEM görüntüleri

Petri kabının şeklini alan esnek $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$, elektrot olarak hazırlanması için şerit halinde kesilmiş ve şeritler iletken bakır ile uç kısmından sarılmıştır (Şekil 30 ve 31). Bu kısımdan metal timsaha tutturulan elektrotun, çözeltiye temas edecek timsah kısmı teflon bant ile sarılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar için hazır olan esnek $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot Şekil 'de olduğu gibi hücre içerisinde kullanılmıştır (Şekil 31).

Esnek $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ ve GK'nın morfolojik karakterizasyonu için FESEM görüntüleri alınmış ve Şekil 32'de sunulmuştur. GK'nın Şekil 32.a'daki yüzey görüntüsünde grafenin karakteristik kıvrımlı yapısı, Şekil 32.b'deki yanal görüntüsünde ise grafen tabakalarının düzenli istiflenmesi gözlenmiştir. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'a ait FESEM görüntüsünde, MnCo_2O_4 'ün köşeli yapılarının (kare ve dikdörtgen şekilli) genel olarak düzenli bir şekilde grafen kağıdın hem üst yüzeyinde (Şekil 32.c, e ve f) hem de grafen tabakaları arasında (Şekil 32.d) bulunduğu belirlenmiştir.

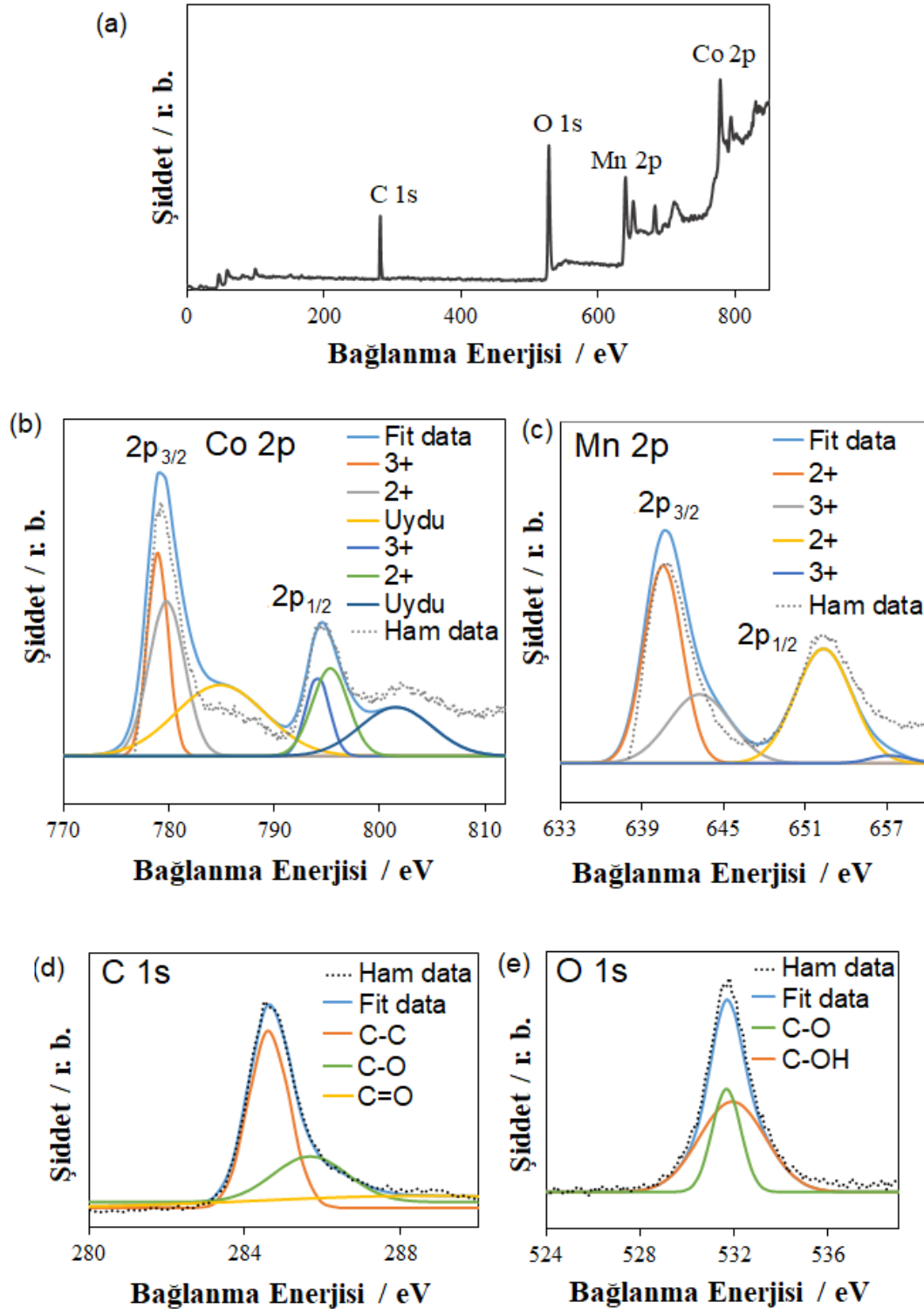


Şekil 33. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ya ait EDS spektrumu

Şekil 33'deki $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ya ait EDS spektrumunda, C (% 22,8), O (% 47,8), Co (% 17,1) ve Mn (% 12,3) elementlerinin varlığı tespit edilmiştir (Naresh *et al.* 2022).

Şekil 34'teki $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ya ait XPS spektrumu incelendiğinde, %24,3 C, %46,9 O, %10,5 Mn ve % 18,3 Co elementlerinin varlığına rastlanmıştır. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'nın Şekil 18.b'deki ayrıntılı XPS spektrumunda, 779,4 ve 794,6 eV değerlerinde sırasıyla Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2} piklerinin varlığı kaydedilmiştir. Co 2p_{3/2} piki fit edildiğinde; 780,2; 779,2 ve 785,2 eV'ta sırasıyla Co⁺³, Co⁺² ve uydu piklerinin, Co 2p_{1/2} piki fit edildiğinde ise 793,1, 794,5 ve 801,4 eV'ta sırasıyla Co⁺³, Co⁺² ve uydu piklerinin olduğu gözlenmiştir. Şekil 18.c'deki ayrıntılı XPS spektrumunda 641,1 ve 652,8 eV değerlerinde sırasıyla Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} piklerine rastlanmıştır. Mn 2p_{3/2} piki fit edildiğinde; 640,4 ve 643,6 eV'ta sırasıyla Mn⁺² ve Mn⁺³; Mn 2p_{1/2} piki fit edildiğinde ise 653,1 ve 657,3 eV'ta sırasıyla Mn⁺² ve Mn⁺³ piklerinin olduğu gözlenmiştir ((Wang *et al.* 2019); (Haripriya *et al.* 2021)). $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ya ait spektrumdaki; C1s piki fit edildiğinde, C-C, C-O ve C=O kimyasal bağ yapılarına, O1s piki fit edildiğinde ise C-O ve C-OH bağlanmalarına sahip olduğu tespit edilmiştir (Prieto *et al.*

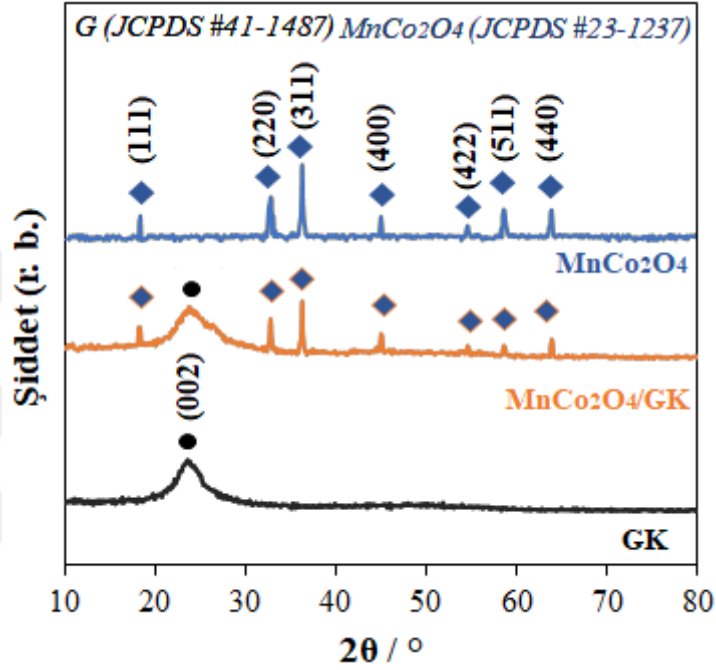
2012). FESEM, EDS ve XPS sonuçları, $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'nın başarılı bir şekilde hazırlandığının göstergesi olmuştur.



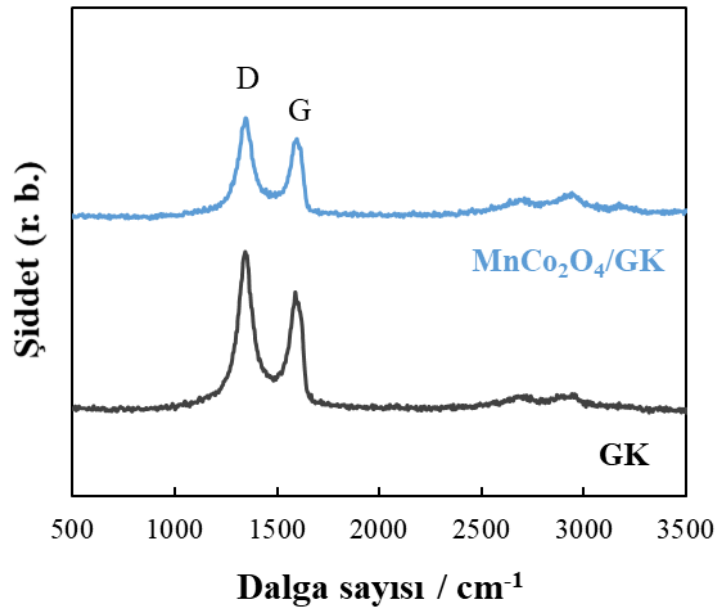
Şekil 34. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ya ait (a) genel ve ayrıntılı (b) Co 2p, (c) Mn 2p, (d) C 1s ve (e) O 1s XPS spektrumları

$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ın kristal yapı karakterizasyonu için XRD tekniği kullanılmış ve Şekil 35'te XRD verisi sunulmuştur. Toz MnCo_2O_4 'ye ait XRD deseninde, $18,2^\circ$, $33,0^\circ$, $36,3^\circ$, $45,0^\circ$, $54,7^\circ$, $58,7^\circ$ ve $65,9^\circ$ değerlerinde sırasıyla (111), (220), (311), (400), (422), (511) ve

(440) kristal yapılarına karşılık kırınım pikleri (JCPDS 23-1237) gözlenmiştir. Sade GK'a ait XRD verisi incelendiğinde 23,9°'de karakteristik grafen (002) kristal yapısına karşılık gelen kırınım pikinin (JCPDS 41-1487) olduğu gözlenmiştir. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ya ait XRD spekturumunda, hem MnCo_2O_4 'ye [(111), (220), (311), (400), (422), (511), (440)] hem de grafene [(002)] ait kırınım piklerinin olduğu tespit edilmiştir (Jayasubramaniyan *et al.* 2018). $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'nın XRD verisinde grafen ve MnCo_2O_4 'ya ait piklerin gözlenmesi $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermiştir.



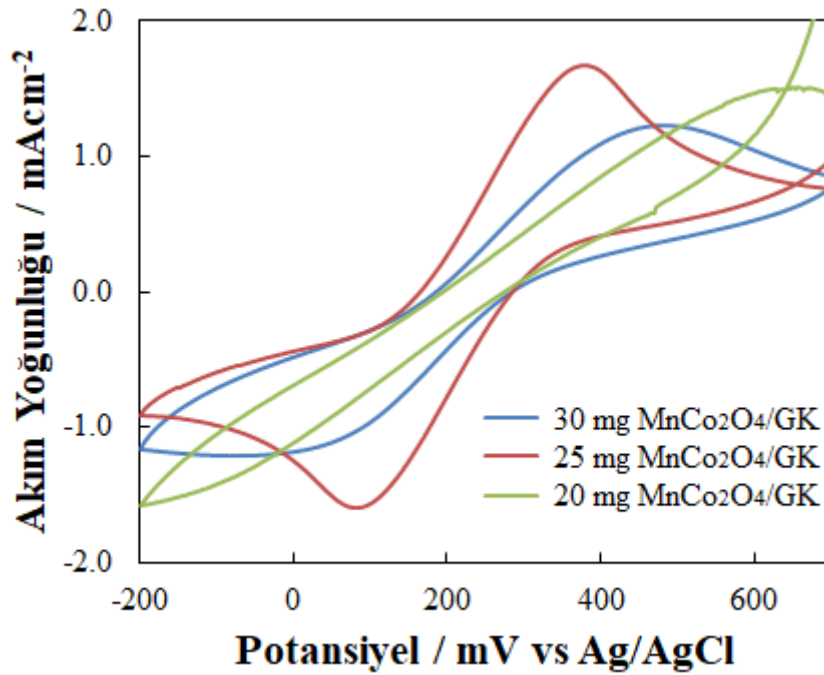
Şekil 35. Toz MnCo_2O_4 , GK ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ya ait XRD spektrumu



Şekil 36. GK ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ya ait Raman spektrumu

Şekil 36'da GK ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ya ait Raman spektrumları sunulmuştur. GK'ya ait Raman spektrumunda, yaklaşık 1365 cm^{-1} 'de (D bandı) ve 1610 cm^{-1} 'de (G bandı) iki güçlü pik gözlenmiştir. D bandının, grafen tabakalarının indirgenmesi nedeniyle oluşan kusurlara karşılık geldiği, G bandının ise 2 boyutlu altıgen bir kafeste sp^2 C=C atomlarının titreşimlerine karşılık geldiği bilinmektedir (Cançado *et al.* 2011). Grafen esaslı malzemeler için kusur yoğunluğu, D ve G bantlarının oranı (I_D/I_G) ile belirlenir. Şekil 35 incelendiğinde, hazırlanmış olan iki kağıt elektrot için hem D hem de G bandının aynı pozisyonda ortaya çıktığı gözlenmiştir. GK ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ için I_D/I_G oranları sırasıyla 1,27 ve 1,25 olarak hesaplanmıştır. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ya ait I_D/I_G oranının GK'ya kıyasla daha düşük çıkmıştır. GK'nın MnCo_2O_4 yapıları ile katkılanması, bu nanopartiküllerin GK'nın kusur bölgelerine bağlanarak büyümesi sonucu kusur oranının azalmasına neden olduğu düşünülmektedir.

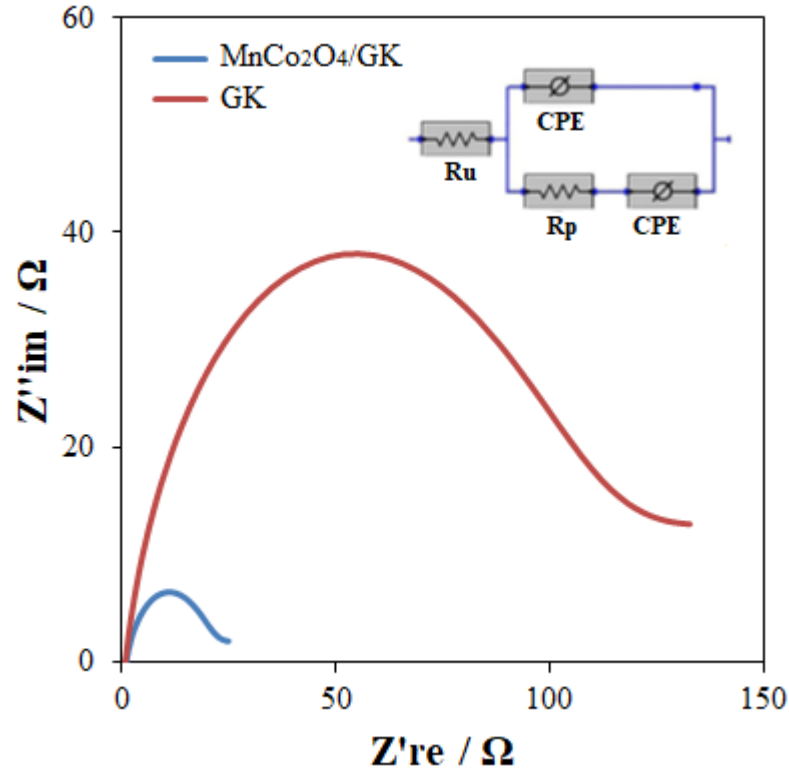
$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun hazırlanması esnasında, farklı miktarlarda (20, 25 ve 30 mg) MnCo_2O_4 , sentezlenen GO dispersiyonuna katılarak farklı orana sahip $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ lar elde edilmiştir. Bu kağıt elektrotların elektrokimyasal performanslarını karşılaştırmak için 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltide elde edilen CV'ler, Şekil 37'de sunulmuştur.



Şekil 37. 20, 25 ve 30 mg MnCo_2O_4 'nın GO dispersiyonuna eklenerek hazırlanan $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotların 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisindeki CV'leri. Tarama hızı: 50 mV s^{-1}

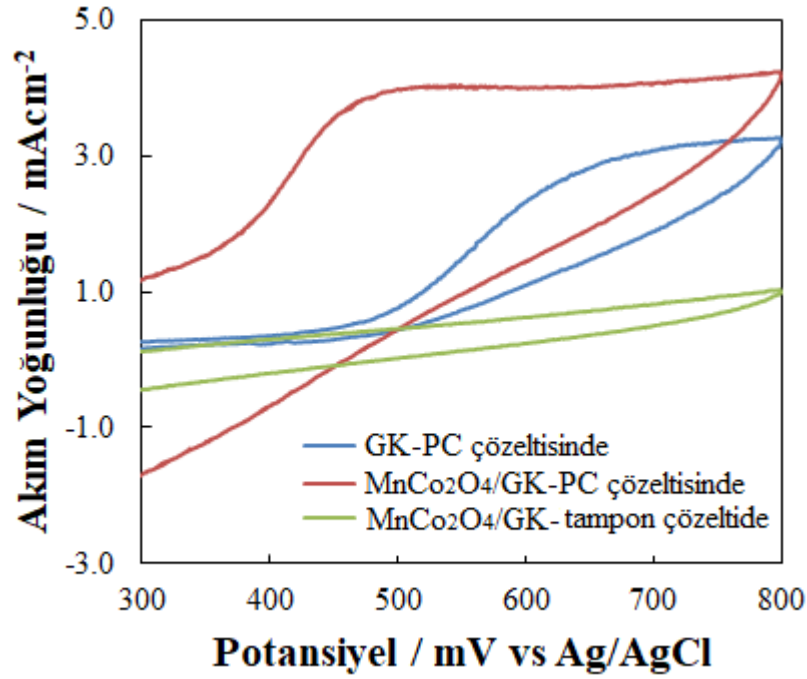
Elektrokimyasal aktivitenin belirlenmesinde kullanılan iki temel parametreden birincisi; anodik (E_a) ve katodik (E_c) pik potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_p), ikincisi ise anodik (I_{pa}) ve katodik (I_{pc}) pik akım yoğunluklarıdır. ΔE_p ne kadar düşük ve I_{pa} veya I_{pc} ne kadar yüksek ise elektrotun elektrokimyasal aktivitesinin o ölçüde yüksek olduğu

sonucuna varılabilir. GO dispersiyonuna eklenen 20, 25 ve 30 mg MnCo_2O_4 miktarına göre esnek kağıt elektrotların CV'lerinden ΔE_p değerleri sırasıyla 719, 288, 507 mV, I_{pa} değerleri ise sırasıyla 1,49, 1,67, 1,16 mA cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde, 25 mg MnCo_2O_4 en düşük ΔE_p değerine ve en yüksek I_{pa} değerine sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla bu kağıt elektrotlardan elektroaktivitesi en yüksek olan 25 mg MnCo_2O_4 'nın GO'ya katkılanması ile hazırlanan kağıt elektrot olduğu görülmüş ve bundan sonraki tüm çalışmalarda $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$, 25 mg MnCo_2O_4 ile hazırlanmıştır.



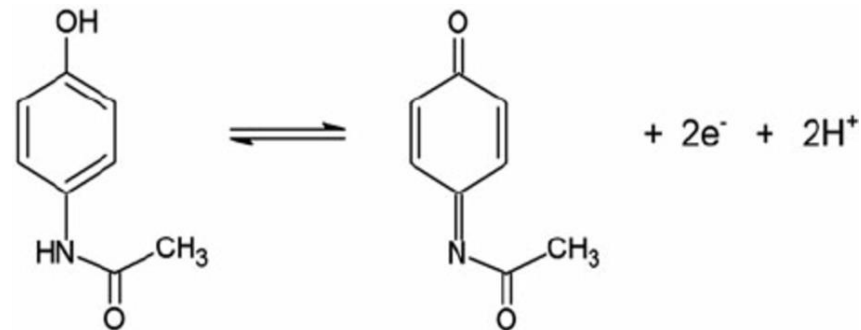
Şekil 38. 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0,1 M KNO_3 çözeltisinde GK ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ya ait Nyquist grafikleri. İç şekil: Eşdeğer devre modeli. Frekans aralığı: 0,1– 10^5 Hz

GK ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'nın arayüzey özellikleri hakkında bilgi almak için EIS kullanılmıştır. Şekil 38'de eşit konsantrasyonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0,1 M KCl çözeltisinde, hazırlanan kağıt elektrotlara ait Nyquist grafikleri sunulmuştur. Nyquist grafikleri iç şekilde verilen elektriksel devreye göre fit edilmiştir. Burada faradayik elektron transfer direnci (R_p), oluşan yarım dairenin çapına karşılık gelmektedir (Synthesis *et al.* 2011). Çözelti direnci (R_u), grafiğin Real Z' eksenini kesim noktasıdır. Sabit faz elemanı (CPE) ise çift tabakanın kapasitansdır. GK ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ için R_p değerleri sırasıyla 116 ve 22 Ω olarak belirlenmiştir. GK, MnCo_2O_4 yapıları ile katkılандığında elektron transfer direncinin yaklaşık 5 kat azaldığı yani ara yüzeyde elektron aktarımının kolaylaştığı gözlenmiştir.



Şekil 39. 1,0 mM PC içeren 0,1 M PBS’de (pH: 7,0), GK ve MnCo₂O₄/GK elektrotlara ve PC içermeyen 0,1 M PBS’de (pH: 7,0) MnCo₂O₄/GK elektrota ait CV’ler. Tarama hızı: 50 mV s⁻¹

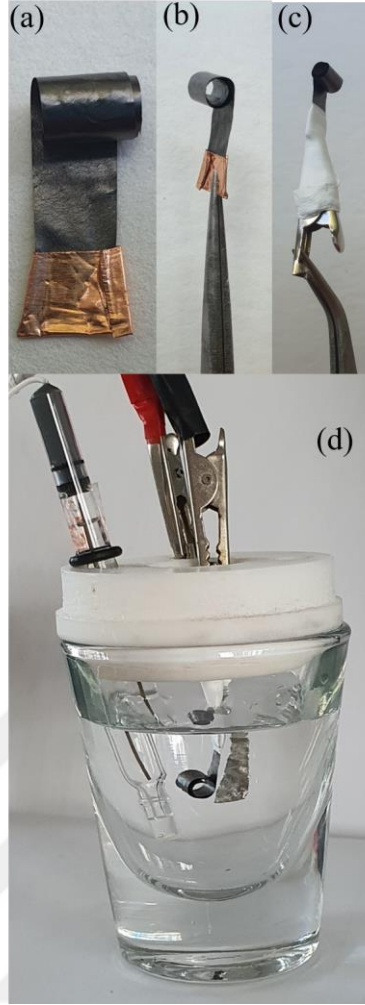
Hazırlanan GK ve MnCo₂O₄/GK elektrotların PC’nin elektrokimyasal oksidasyonundaki performanslarının karşılaştırılması amacıyla 1,0 mM PC içeren 0,1 M PBS’de (pH: 7,0) CV’leri alınmıştır (Şekil 39). MnCo₂O₄/GK elektrotun PC içermeyen 0,1 M PBS’deki (pH: 7,0) CV’si incelendiğinde, herhangi bir pike rastlanmadığı gözlenmiştir. GK ve MnCo₂O₄/GK elektrotların PC içeren çözeltideki CV’lerinde ise sırasıyla 650 ve 460 mV’ta PC’nin Şekil 40’daki oksidasyon reaksiyonuna (Rodrigues Filho *et al.* 2016) ait pik oluştuğu tespit edilmiştir. Bununla beraber, MnCo₂O₄/GK’nın (3,66 mA cm⁻²) GK’ya (2,82 mA cm⁻²) göre daha yüksek akım yoğunluğu ile PC’nin oksidasyonuna cevap verdiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, hazırlanan MnCo₂O₄/GK ile PC’nin amperometrik tayininin gerçekleştirilmesine olanak sağlamıştır.



Parasetamol (PC)

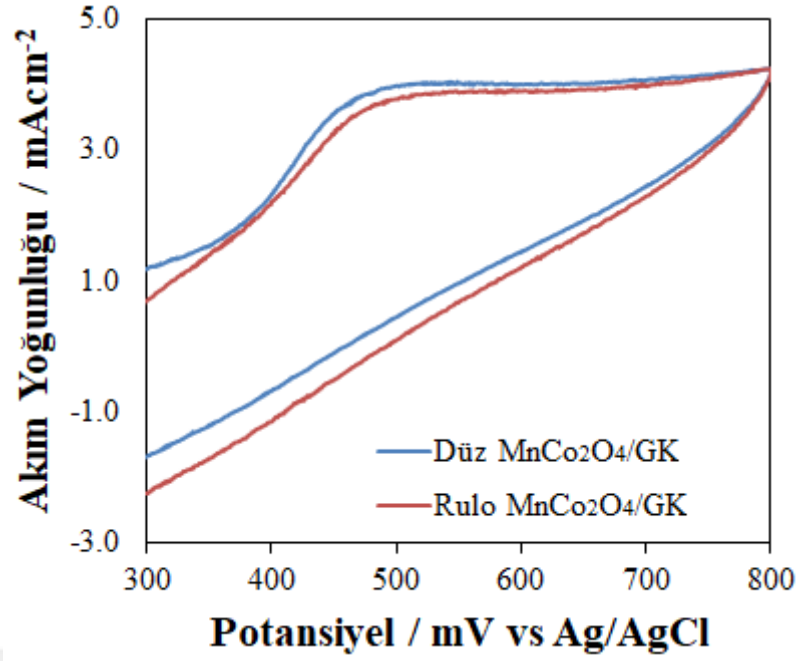
Asetil-p-kinon imin

Şekil 40. Parasetamolün (PC) oksidasyon reaksiyonu

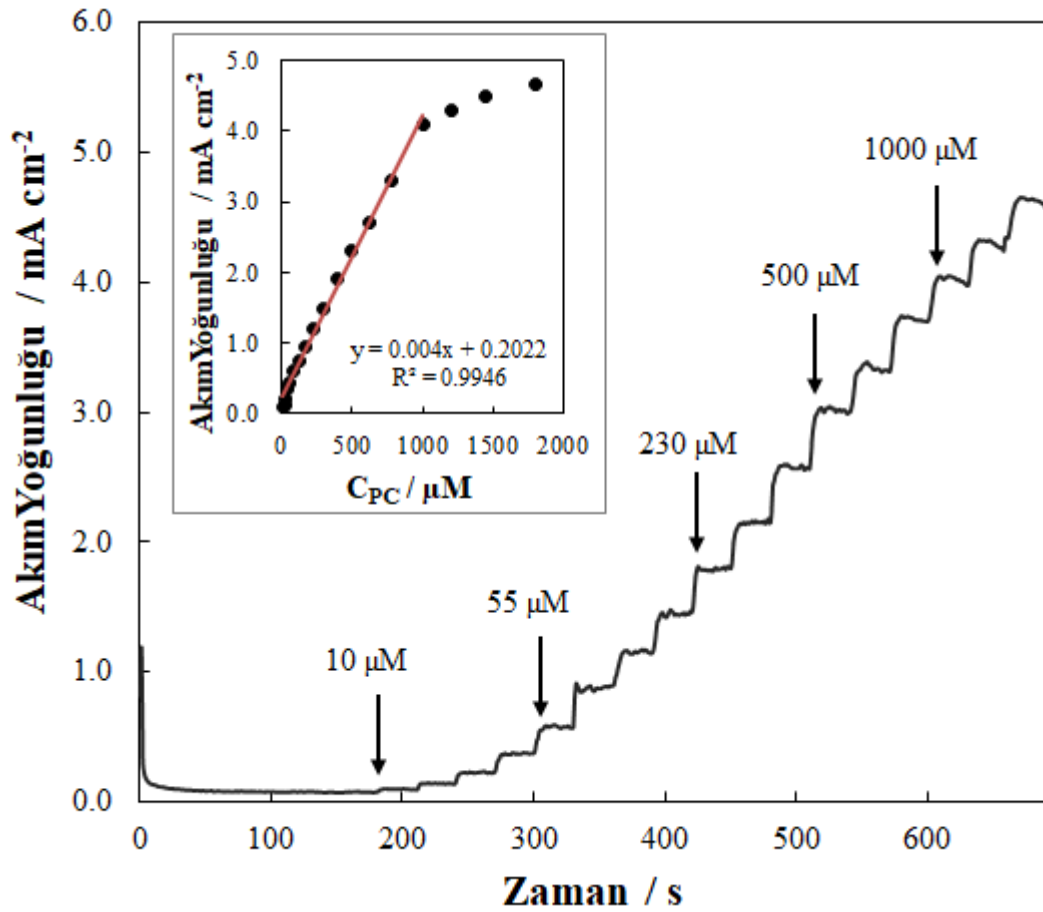


Şekil 41. Rulo $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun çalışma elektrotu olarak hazırlanmasına (a, b ve c) ve üç elektrotlu hücre sisteminde rulo $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun kullanılmasına ait fotoğraflar

Hazırlanan $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun esnek olması dolayısıyla yuvarlanmış, rulo haline getirilmiş halde kullanımı araştırılmıştır. Bu amaçla esnek $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ yuvarlanarak rulo haline getirilmiş (Şekil 41) ve bu esnek rulo elektrot ile PC dedeksiyonu için CV çalışması yapılmıştır. Şekil 42'deki CV'ler incelendiğinde hem rulo halindeki hem de düz (yuvarlanmamış) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotların neredeyse aynı elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Böylece, $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun esnek ve dayanıklı olmasıyla, bu elektrotun farklı şekillerde kullanım kolaylığı sağladığı ve rulo halinde daha küçük bir alanda dahi PC'nin elektrokimyasal yükseltgenmesinde yüksek aktivite ile kullanılabileceği belirlenmiştir.



Şekil 42. 1,0 mM PC içeren 0,1 M PBS’de (pH: 7,0), düz ve rulo $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotlara ait CV’ler. Tarama hızı: 50 mV s^{-1}



Şekil 43. 1000 rpm’de karıştırılan 15 mL 0,1 M PBS’ye (pH 7,0) artarda PC eklenmesiyle $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun verdiği amperometrik yanıt (Uygulanan potansiyel: 460 mV)

Tablo 1. Hazırlanan MnCo₂O₄/GK Elektrotun Performanslarının Literatürdeki PC Dedeksiyonu İçin Yapılan Çalışmalar ile Kıyası

Sensör	Yöntem	Dedeksiyon Potansiyeli	Dedeksiyon Limiti (μM)	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Hassasiyet	Ref.
PPy/Au NPs modifiye Au	Kare dalga voltametri	+0,48 V vs. Ag/AgCl	0,13	0,1x10 ⁻³ -25x10 ⁻³	37,6 μA μM ⁻¹ cm ⁻²	(El-Said <i>et al.</i> 2021)
GCN-FO	Ampero-metri	-	0,3	0,5-5	61,7 μA mM ⁻¹	(Khasim <i>et al.</i> 2022)
α-Fe ₂ O ₃ -en-CHIT-g-PANI	Potansiyometri	-	5,7	0,005-0,1	1,1 mV μM ⁻¹ cm ⁻²	(Kushwah a and Shukla 2020)
mpg-CN/BP-Au/GCE	Diferansiyel puls voltametri	0,45 V vs. Ag/AgCl	0,0425	0,0003-0,12	-	(Yanalak <i>et al.</i> 2021)
PPy. SDS-kaplı karbon fiber	Diferansiyel puls voltametri	0,5 V vs. Ag/AgCl	34	0,05-0,5	15 μA mM ⁻¹ cm ⁻²	(Sriprasert suk <i>et al.</i> 2021)
N-MWCNT	Diferansiyel puls voltametri	0,44 V vs. Ag/AgCl	0,485	0,118-0,907	0,601 μA mM ⁻¹ cm ⁻²	(Tsierkezo s <i>et al.</i> 2013)
MIP/GCE	Diferansiyel puls voltametri	0,55 V vs. Ag/AgCl	1	0,01-8	-	(Wang <i>et al.</i> 2013)
PGE/SWCN T/PVP/PGE	Kare dalga voltametri	0,45 V vs. Ag/AgCl	0,38	0,001-0,5	5,667 mA mM ⁻¹ cm ⁻²	(Pinyou <i>et al.</i> 2020)
B-CD/RGO	Ampero-metri	0,4 V vs. Ag/AgCl	2,3	0,01-0,8	0,03 mA mM ⁻¹	(Fu <i>et al.</i> 2015)
MnCo ₂ O ₄ /GK	Ampero-metri	0,46 vs. Ag/AgCl	1,39	0,0046-1	0,004 mA μM ⁻¹ cm ⁻²	Bu çalışma

Hazırlanan MnCo₂O₄/GK elektrot üzerinde, PC için amperometri çalışması gerçekleştirilmiştir. 15 mL 0,1 M PBS'ye (pH:7,0) art arda PC eklenmesiyle, her bir elektrotun amperometrik yanıtı kaydedilmiş ve elde edilen amperomogramdaki değerler ile kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. MnCo₂O₄/GK elektrot için elde edilen amperomogramda, PBS'ye her PC ilavesinden sonra anodik akım yoğunluğunun sabit bir değere ulaşana kadar dik bir şekilde arttığı gözlenmiştir (Şekil 43). Bu durum, MnCo₂O₄/GK elektrotun PC'nin oksidasyonuna hızlı tepki verdiğini göstermektedir.

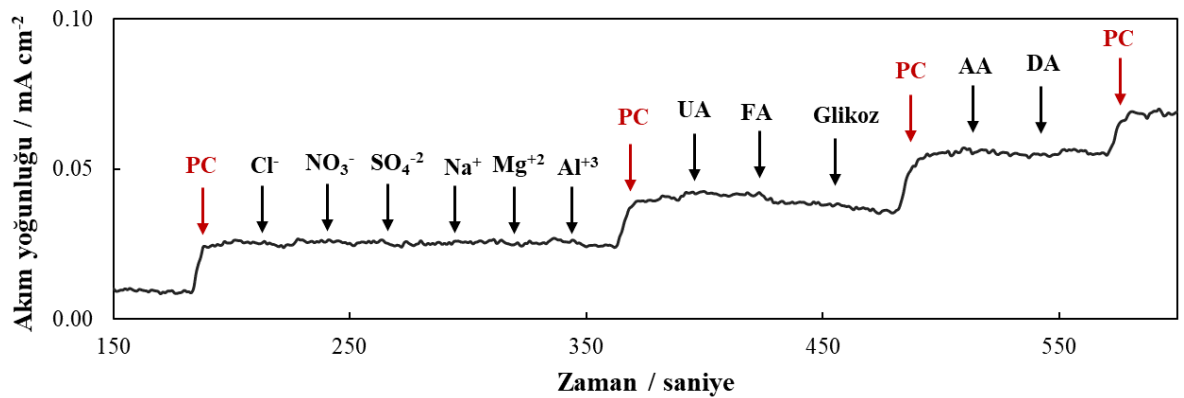
Şekil 43 iç şekildeki kalibrasyon eğrisi değerlendirildiğinde, doğrusal çalışma aralığı (DÇA) 4,64-1000 μM olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisi için elde edilen formül J (mA

$\text{cm}^{-2}) = 0,004C_{\text{PC}} (\mu\text{M}) - 0,2022$ (korelasyon katsayısı:0,995) şeklindedir. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonu için elde edilen dedeksiyon limiti (DL): $1,39 \mu\text{M}$ ($S/G=3$), hassasiyet ise $0,004 \text{ mA } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun, PC dedeksiyonu için literatürde çalışılmış sensörler ile performans kıyası Tablo 1'de verilmiştir. Yapılan kıyasta; elde ettiğimiz $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun PC'nin elektrokimyasal tayinindeki performansının oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bununla beraber Tablo 1'deki sensörlerin genelde GCE elektrotun modifiye edilmesiyle hazırlandığı göz önüne alındığında, bu çalışmada hazırlanan $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun müstakil ve esnek özellikleriyle diğer elektrotlara göre avantaj sağladığı unutulmamalıdır.

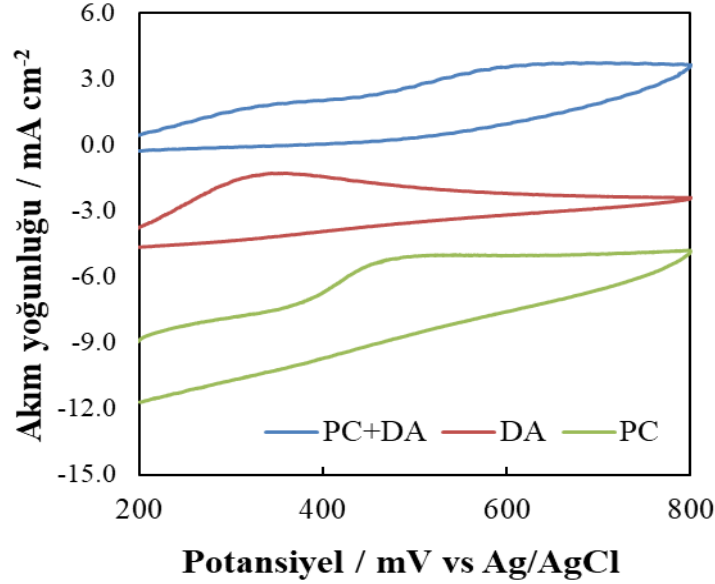
PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonunda hazırlanan $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot ile girişim deneyi gerçekleştirilmiştir (Şekil 44). Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- ve NO_3^- iyonlarının yanı sıra; askorbik asit (AA), dopamin (DA), ürik asit (UA), folik asit (FA) ve glikoz gibi biyolojik maddeler için girişim çalışması yapılmıştır. Hazırlanan $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot üzerinde, karıştırılan 0,1 M PBS'ye (pH:7,0) 0,1 mM PC eklendikten sonra akım yoğunluğunun arttığı, girişim yapması muhtemel iyonlar (0,1 mM) eklendiğinde ise akım yoğunluğunun sabit kaldığı gözlenmiştir. Her PC eklemesi tekrar edildiğinde akım yoğunluğunda bir artış görülürken, AA, DA, UA, FA ve glikoz (her biri 0,1 mM) eklendiğinde akım yoğunluğunda bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. Bu durum, hazırlanan $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonunda yüksek bir seçiciliğe sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 44. 4,60 V'ta 0,1 M PBS'de (pH:7,0) PC (0,1 mM) ve girişim yapabilecek maddelerin (0,1 mM) ilaveleri sonrası $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun amperometrik yanıtı

$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun PC'yi DA varlığında tayinine ait girişim çalışması CV ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada DA, PC ve DA+PC karışımını içeren 0,1 M PBS (pH:7,0) çözeltilerinde $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot voltametrik yanıtı alınmıştır (Şekil 45). Şekil 45'teki

CV'ler incelendiğinde, $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot ile sade DA içeren çözeltide yaklaşık 335 mV'ta oksidasyon piki gözlenirken DA+PC içeren çözeltide hem DA (335 mV) için hem de PC (580 mV) için ayrı ayrı iki pikin olduğu tespit edilmiştir. Bu durum $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun PC'nin oksidasyonu için DA varlığında dahi seçici olduğunu göstermiştir.



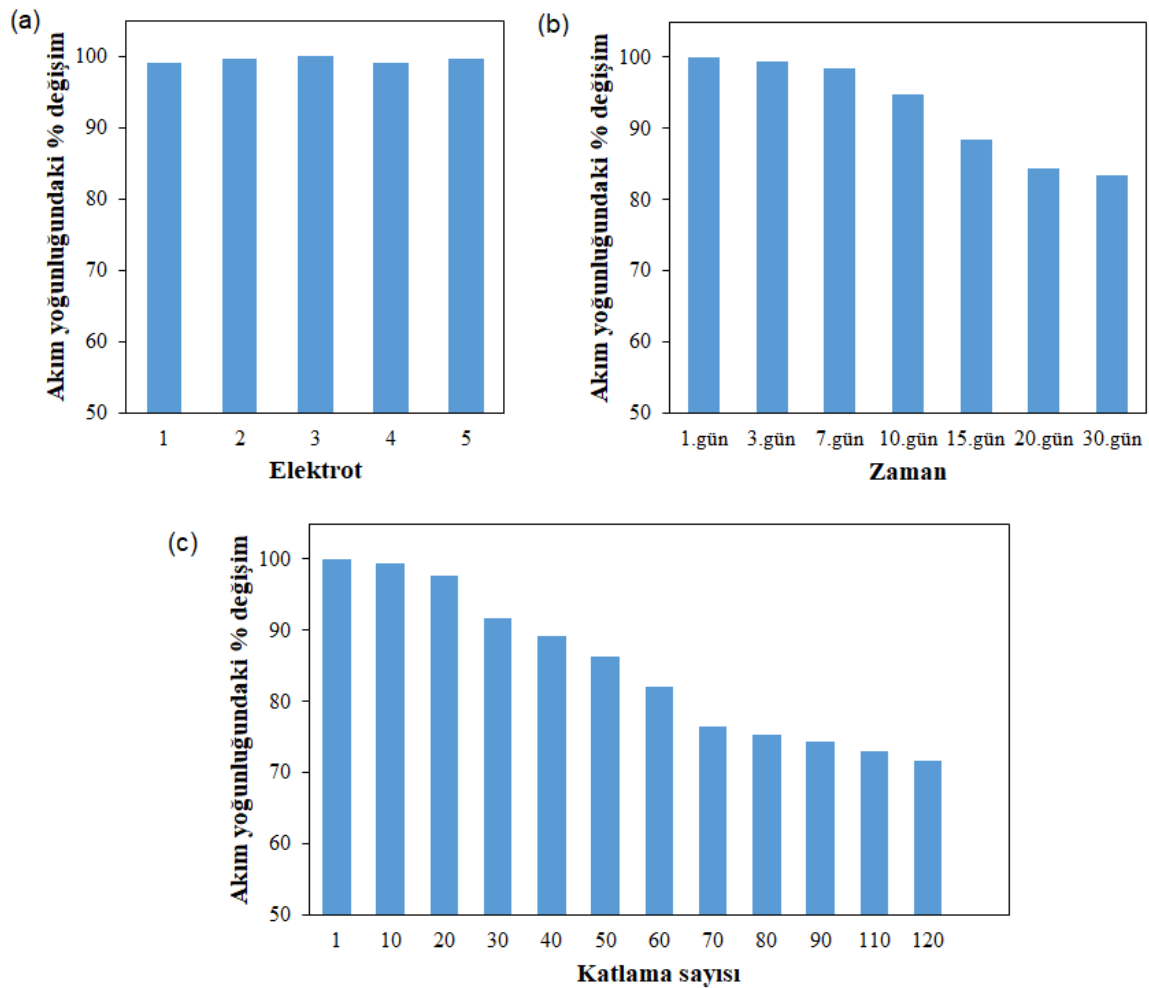
Şekil 45. 1,0 mM PC, 1,0 mM DA ve DA+PC içeren 0,1 M PBS'de (pH: 7,0) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrota ait CV'ler. Tarama hızı: 50 mV s⁻¹

$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun pratik uygulaması için gerçek numune çalışması yapılmıştır. Bu amaçla, eczaneden satın alınan PC şurup (50 mg/mL) ve PC tablet (500 mg/tablet) PBS (pH:7,0) ile seyreltilmiş ve standart ekleme yöntemi ile $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun verdiği amperometrik yanıtlar kaydedilmiştir. Çalışılan şurup ve tablet için Tablo 2'de sunulan sonuçlar değerlendirildiğinde, geri kazanım değerlerinin %98,2-%102,2 arasında değiştiği belirlenmiştir. Böylece gerçek numunelerde PC'nin dedeksiyonunda $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun amperometrik sensör olarak kullanımı başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ Elektrot ile Şurup ve Tablet Numunelerinde PC İçin Elde Edilen Geri Kazanım Sonuçları

Numune	No.	Hazırlanan konsantrasyon (µM)	Bulunan (µM)	Geri kazanım (%)	Bağıl standart sapma (%)
Parasetamol Şurup (50 mg/mL)	1	50	50,6	101,2	1,2
	2	50	51,1	102,2	2,2
	3	50	50,9	101,8	1,8
Parasetamol Tablet (500 mg/tablet)	1	50	49,1	98,2	1,8
	2	50	49,5	99,0	1,0
	3	50	50,6	101,2	1,2

MnCo₂O₄/GK elektrotun PC dedeksiyonu için stabilitesi CV çalışmaları ile test edilmiştir (Şekil 46). İlk olarak, tekrar üretilebilirlik için aynı metotla ve optimum şartlarda hazırlanan 5 tane MnCo₂O₄/GK elektrot ile PC'nin dedeksiyonu çalışılmıştır (Şekil 46.a). Her bir kağıt elektrotun PC'nin yükseltgenme reaksiyonu için elde edilen akım yoğunlukları karşılaştırılmış ve değişimin en yüksek %0,8 civarında olduğu belirlenmiştir. İkinci olarak, kağıt sensörün raf ömrünün belirlenmesi için, hazırlanan MnCo₂O₄/GK elektrot; 1., 3., 7., 10., 15., 20. ve 30. günlerde PC'nin oksidasyon reaksiyonunda kullanılmış ve 30. gün sonunda elde edilen akım yoğunluğu değişiminin %16,6 olduğu gözlenmiştir (Şekil 46.b). MnCo₂O₄/GK elektrotun PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonundaki mekanik ve fiziksel stabilitesini ölçmek amacıyla esneklik testi yapılmıştır. Bu amaçla MnCo₂O₄/GK elektrot, her defasında 180° içe doğru katlanmış ve tekrar açılarak PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonunda kullanılmıştır. 1-120 katlama sonrası elde edilen akım yoğunlukları karşılaştırıldığında, 120 katlama sonrası akım yoğunluğu değişiminin %28,2 olduğu belirlenmiştir (Şekil 46.c). Tüm bu stabilite çalışmaları, hazırlanan MnCo₂O₄/GK elektrotun PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonunda kararlı ve dayanıklı olduğunu göstermiştir.



Şekil 46. MnCo₂O₄/GK elektrotun PC tespiti için tekrar üretilebilirlik (a), raf ömrü (b) ve esneklik (c) testleri

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Tez kapsamında $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun hazırlanması, karakterizasyonu ve PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonunda performansının belirlenmesi ve sade GK elektrot ile karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- ✓ Esnek $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ materyalini hazırlamak için ana malzeme olan GO, modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenmiştir.
- ✓ GO dispersiyonu, UV-Gör bölge absorpsiyon spektroskopisi ve TEM ile karakterize edilmiştir. UV-Gör bölge absorpsiyon spektrumlarında GO'ya ait karakteristik piklerin varlığı test edilmiştir. TEM görüntüsünde, GO tabakaları ve bu tabakaların karakteristik kırışık yapısı görülmüştür. Elde edilen verilere göre GO'nun başarılı bir şekilde sentezlendiği sonucuna varılmıştır.
- ✓ MnCo_2O_4 , hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve FESEM, EDS, XRD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. FESEM görüntülerinde, MnCo_2O_4 'ın bir araya gelmiş köşeli yapılar sergilediği, EDS ve XRD verilerinde ise Mn, Co ve O elementlerinin varlığı belirlenmiştir. Böylece MnCo_2O_4 yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiği sonucuna varılmıştır.
- ✓ Farklı miktarlarda MnCo_2O_4 , GO dispersiyonu ile karıştırılarak farklı oranlara sahip MnCo_2O_4 -GO karışımları hazırlanmış ve bu karışımlar kullanılarak, kalıp-döküm yöntemi ile $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ kağıtlar elde edilmiştir. Bu $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ kağıtların HI içerisinde indirgenmesi ile farklı bileşime sahip $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'lar elde edilmiş ve her bir kağıdın $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0,1 M KCl çözeltisindeki CV'si alınmıştır. Elde edilen CV'ler karşılaştırıldığında en düşük ΔE_p değerine sahip $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot belirlenmiş ve diğer tüm çalışmalarda bu elektrot kullanılmıştır.
- ✓ Hazırlanan $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun esnek, kesilebilir, kıvrılabilir olduğu tespit edilmiş ve böylece $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ın başarılı bir şekilde elde edildiği sonucuna varılmıştır.
- ✓ $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ın karakterizasyon çalışmaları için, FESEM, EDS, XRD ve XPS kullanılmıştır. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ın FESEM görüntüsünde, grafen tabakaları arasında ve yüzeyinde küp şeklinde MnCo_2O_4 yapılarının varlığına rastlanmıştır. XRD,

EDS ve XPS verileri, $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ın Mn, Co, C ve O elementlerinin varlığını kanıtlamıştır.

- ✓ Hazırlanan GK ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ın Raman spektrumu alınmış ve her bir elektrotun spektrumunda D ve G bantları gözlenmiştir. Her bir kağıt elektrot için I_D/I_G oranı hesaplandığında, $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ın GK'ya göre daha düşük orana sahip olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Hazırlanan GK ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotların elektrokimyasal davranışı EIS tekniği ile araştırılmış ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ 'ın GK'ya göre daha düşük dirence sahip olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Hazırlanan GK ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotlar üzerinde PC'nin elektrokimyasal oksidasyonu için elde edilen CV'ler karşılaştırılmış ve $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot üzerinde GK'ya göre PC'nin oksidasyonunun daha yüksek akım yoğunluğu ve daha düşük potansiyel değeri gerçekleştiği belirlenmiştir.
- ✓ $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot, rulo haline getirilmiş ve düz ve rulo $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotlar üzerinde PC'nin elektrokimyasal oksidasyonu için elde edilen CV'ler karşılaştırılmıştır. Rulo $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun PC'nin dedeksiyonu için düz $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ ile hemen hemen aynı elektrokimyasal aktivite gösterdiği gözlenmiştir.
- ✓ $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot üzerinde PC'nin amperometrik tayini çalışılmış ve DL, DÇA ve hassasiyet değerleri tespit edilmiştir. PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonunda $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun iyi performans sergilediği gözlenmiştir.
- ✓ $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot ile PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonunda elde edilen sonuçlar, literatürde çalışılmış sensörler ile karşılaştırılmıştır. $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun, diğer sensörlere kıyasla; nispeten düşük bir DL, nispeten geniş bir DÇA ve yüksek bir hassasiyet gösterdiği belirlenmiştir.
- ✓ PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonunda $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrot ile girişim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonunda yüksek bir seçicilik gösterdiğini ortaya koymuştur.
- ✓ $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun pratik uygulaması için PC şurup ve tablet kullanılarak gerçek numune çalışması yapılmış ve elde edilen yüksek geri kazanım değerleri, PC'nin dedeksiyonu için gerçek numunelerde $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun amperometrik sensör olarak başarılı bir şekilde kullanımını ortaya koymuştur.
- ✓ PC'nin elektrokimyasal tayininde, $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun stabilitesinin araştırılması için tekrar üretilebilirlik, raf ömrü ve esneklik testleri

gerçekleştirilmiş ve elde edilen düşük % akım yoğunluğu değişim değerleri, hazırlanan $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GK}$ elektrotun PC'nin elektrokimyasal dedeksiyonunda kararlı ve dayanıklı olduğunu göstermiştir.



KAYNAKLAR

- Al-Rubaye, S., Rajagopalan, R., Subramaniam, C. M., Yu, Z., Dou, S. X., and Cheng, Z. (2016). "Electrochemical performance enhancement in MnCo₂O₄ nanoflake/graphene nanoplatelets composite." *Journal of Power Sources*, Elsevier B.V, 324, 179–187.
- Alanyalıoğlu, M., Segura, J. J., Oró-Sol, J., and Casañ-Pastor, N. (2012). "The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes." *Carbon*, 50(1), 142–152.
- Baby, T. T., and Sundara, R. (2011). "Synthesis and transport properties of metal oxide decorated graphene dispersed nanofluids." *Journal of Physical Chemistry C*, 115(17), 8527–8533.
- Bangert, U., Eberlein, T., Nair, R. R., Jones, R., Gass, M., Bleloch, A. L., Novoselov, K. S., Geim, A., and Briddon, P. R. (2008). "STEM plasmon spectroscopy of free standing graphene." *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 205(9), 2265–2269.
- Berktaş, I., Hezarkhani, M., Haghighi Poudeh, L., and Saner Okan, B. (2020). "Recent developments in the synthesis of graphene and graphene-like structures from waste sources by recycling and upcycling technologies: a review." *Graphene Technology*, Springer International Publishing, 5(3–4), 59–73.
- Cançado, L. G., Jorio, A., Ferreira, E. H. M., Stavale, F., Achete, C. A., Capaz, R. B., Moutinho, M. V. O., Lombardo, A., Kulmala, T. S., and Ferrari, A. C. (2011). "Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies." *Nano Letters*, 11(8), 3190–3196.
- Chen, X., Paul, R., and Dai, L. (2017). "Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage." *National Science Review*, 4(3), 453–489.
- Cui, Y., and Weng, L. (2013). "Arsenate and phosphate adsorption in relation to oxides composition in soils: LCD modeling." *Environmental Science and Technology*, 47(13), 7269–7276.
- Dağcı Kıranşan, K., Aksoy, M., and Topçu, E. (2018). "Flexible and freestanding catalase-Fe₃O₄/reduced graphene oxide paper: Enzymatic hydrogen peroxide sensor applications." *Materials Research Bulletin*, 106(May), 57–65.
- Dağcı Kıranşan, K., and Topçu, E. (2020a). "SnS₂-gC₃N₄/rGO Composite Paper as an Electrode for High-Performance Flexible Symmetric Supercapacitors." *Synthetic Metals*, 264(April).
- Dağcı Kıranşan, K., and Topçu, E. (2020b). "SnS₂-gC₃N₄/rGO Composite Paper as an Electrode for High-Performance Flexible Symmetric Supercapacitors." *Synthetic Metals*, 264(February).
- El-Said, W. A., Nasr, O., Soliman, A. I. A., Elshehy, E. A., Khan, Z. A., and Abdel-Wadood, F. K. (2021). "Fabrication of polypyrrole/Au nanoflowers modified gold electrode for highly sensitive sensing of paracetamol in pharmaceutical formulation." *Applied Surface Science Advances*, Elsevier B.V., 4(January), 100065.

- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., and Dempsey, J. L. (2018). "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry." *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206.
- Erçarıkci, E., Dağci, K., Topçu, E., and Alanyalıoğlu, M. (2014). "Electrochemical preparation of poly(methylene blue)/graphene nanocomposite thin films." *Materials Research Bulletin*, 55, 95–101.
- Erçarıkci, E., Aksu, Z., Kıranşan, K. D., and Topçu, E. (2021). "Graphene paper with electrodeposited NiCo₂S₄ nanoparticles as a novel flexible sensor for simultaneous detection of folic acid and ascorbic acid." *Diamond and Related Materials*, (August), 108713.
- Erçarıkci, E., Aksu, Z., Topçu, E., and Kıranşan, K. D. (2022). "ZnS Nanoparticles-decorated Composite Graphene Paper: A Novel Flexible Electrochemical Sensor for Detection of Dopamine." *Electroanalysis*, 34(1), 91–102.
- Franceschini, F., Bartoli, M., Tagliaferro, A., and Carrara, S. (2021). "Electrodes for paracetamol sensing modified with bismuth oxide and oxynitrate heterostructures: An experimental and computational study." *Chemosensors*, 9(12).
- Fu, L., Lai, G., and Yu, A. (2015). "Preparation of β -cyclodextrin functionalized reduced graphene oxide: Application for electrochemical determination of paracetamol." *RSC Advances*, 5(94), 76973–76978.
- Geim, A. K. (2009). "Graphene: Status and prospects." *Science*, 324(5934), 1530–1534.
- Haripriya, M., Ashok, A. M., Hussain, S., and Sivasubramanian, R. (2021). "Nanostructured MnCo₂O₄ as a high-performance electrode for supercapacitor application." *Ionics*, 27(1), 325–337.
- Ho, C. Y., Huang, S. M., Lee, S. T., and Chang, Y. J. (2019). "Evaluation of synthesized graphene oxide as corrosion protection film coating on steel substrate by electrophoretic deposition." *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., 477, 226–231.
- Huang, D., Xin, Q., Ni, Y., Shuai, Y., Wang, S., Li, Y., Ye, H., Lin, L., Ding, X., and Zhang, Y. (2018). "Synergistic effects of zeolite imidazole framework@graphene oxide composites in humidified mixed matrix membranes on CO₂ separation." *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, 8(11), 6099–6109.
- Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., Yan, Q., Boey, F., and Zhang, H. (2011). "Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications." *Small*, 7(14), 1876–1902.
- Hui, K. N., Hui, K. S., Tang, Z., Jadhav, V. V., and Xia, Q. X. (2016). "Hierarchical chestnut-like MnCo₂O₄ nanoneedles grown on nickel foam as binder-free electrode for high energy density asymmetric supercapacitors." *Journal of Power Sources*.
- Jacobberger, R. M., Machhi, R., Wroblewski, J., Taylor, B., Gillian-Daniel, A. L., and Arnold, M. S. (2015). "Simple Graphene Synthesis via Chemical Vapor Deposition." *Journal of Chemical Education*, 92(11), 1903–1907.
- Javaid, M., Haleem, A., Rab, S., Pratap Singh, R., and Suman, R. (2021). "Sensors for daily life: A review." *Sensors International*, The Authors, 2(July), 100121.
- Jayasubramaniyan, S., Balasundari, S., Rayjada, P. A., Kumar, R. A., Satyanarayana, N., and Muralidharan, P. (2018). "Enhanced electrochemical performance of MnCo₂O₄ nanorods synthesized via microwave hydrothermal method for supercapacitor applications." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer US, 29(24), 21194–21204.

- Khasim, S., Almutairi, H. M., Eid Albalawi, S., Salem Alanazi, A., Alshamrani, O. A., Pasha, A., Darwish, A. A. A., Hamdalla, T. A., Panneerselvam, C., and Al-Ghamdi, S. A. (2022). "Graphitic Carbon Nitride Decorated with Iron Oxide Nanoparticles as a Novel High-Performance Biomimetic Electrochemical Sensing Platform for Paracetamol Detection." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Springer US, 32(8), 3170–3180.
- Kıranşan, K. D., and Topçu, E. (2018). "Free-standing and Flexible MoS₂/rGO Paper Electrode for Amperometric Detection of Folic Acid." *Electroanalysis*, 30(5), 810–818.
- Kıranşan, K. D., Topçu, E., and Alanyalıoğlu, M. (2017). "Surface-confined electropolymerization of pyronin Y in the graphene composite paper structure for the amperometric determination of dopamine." *Journal of Applied Polymer Science*, 134(30), 1–10.
- Kontaş, Y. B., Erçarıkcı, E., and Alanyalıoğlu, M. (2021). "Fabrication of flexible graphene oxide paper-like adsorbent doped with magnetite nanoparticles for removal of dyes." *Research on Chemical Intermediates*, Springer Netherlands, 47(9), 3853–3865.
- Krishnan, S. G., Rahim, M. H. A., and Jose, R. (2016). "Synthesis and characterization of MnCo₂O₄ cuboidal microcrystals as a high performance pseudocapacitor electrode." *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier Ltd, 656, 707–713.
- Kushwaha, C. S., and Shukla, S. K. (2020). "Electrochemical Sensing of Paracetamol Using Iron Oxide Encapsulated in Chitosan-Grafted-Polyaniline." *ACS Applied Polymer Materials*, 2(6), 2252–2259.
- Li, L., Zhang, Y. Q., Liu, X. Y., Shi, S. J., Zhao, X. Y., Zhang, H., Ge, X., Cai, G. F., Gu, C. D., Wang, X. L., and Tu, J. P. (2014). "One-dimension MnCo₂O₄ nanowire arrays for electrochemical energy storage." *Electrochimica Acta*, 116, 467–474.
- Li, Z., Zhang, P., Wang, K., Xu, Z., Wei, J., Fan, L., Wu, D., and Zhu, H. (2011). "Graphene buffered galvanic synthesis of graphene-metal hybrids." *Journal of Materials Chemistry*, 21(35), 13241–13246.
- Liu, F., Wang, C., Sui, X., Riaz, M. A., Xu, M., Wei, L., and Chen, Y. (2019). "Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential." *Carbon Energy*, John Wiley & Sons, Ltd, 1(2), 173–199.
- Liu, Y., Wu, K., Lu, M., Jiao, E., Zhang, H., Shi, J., and Lu, M. (2021). "Highly thermal conductivity and flame retardant flexible graphene/MXene paper based on an optimized interface and nacre laminated structure." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier Ltd, 141(November 2020), 106227.
- Liu, Y., Xu, X., Ma, C., Zhao, F., and Chen, K. (2022). "Morphology Effect of Bismuth Vanadate on Electrochemical Sensing for the Detection of Paracetamol." *Nanomaterials*, 12(7).
- Low, W. H., Khiew, P. S., Lim, S. S., Siong, C. W., and Ezeigwe, E. R. (2019). "Recent development of mixed transition metal oxide and graphene/mixed transition metal oxide based hybrid nanostructures for advanced supercapacitors." *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier B.V., 775, 1324–1356.
- Muñoz, R., and Gómez-Aleixandre, C. (2013). "Review of CVD synthesis of graphene." *Chemical Vapor Deposition*, 19(10–12), 297–322.
- Nag, A., Mitra, A., and Mukhopadhyay, S. C. (2018). "Graphene and its sensor-based applications: A review." *Sensors and Actuators, A: Physical*, Elsevier B.V., 270, 177–194.

- Nambiar, S., and Yeow, J. T. W. (2011). "Conductive polymer-based sensors for biomedical applications." *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier B.V., 26(5), 1825–1832.
- Nandi, D., Mohan, V. B., Bhowmick, A. K., and Bhattacharyya, D. (2020). "Metal/metal oxide decorated graphene synthesis and application as supercapacitor: a review." *Journal of Materials Science*, Springer US, 55(15), 6375–6400.
- Naresh, B., Kuchi, C., Rajasekhar, D., and Reddy, P. S. (2022). "Solvothermal synthesis of MnCo₂O₄ microspheres for high-performance electrochemical supercapacitors." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier B.V., 640(February), 128443.
- Pinyou, P., Blay, V., Chansaenpak, K., and Lisnund, S. (2020). "Paracetamol sensing with a pencil lead electrode modified with carbon nanotubes and polyvinylpyrrolidone." *Chemosensors*, 8(4), 1–13.
- Prabowo, B. A., Purwidyantri, A., and Liu, K. C. (2018). "Surface plasmon resonance optical sensor: A review on light source technology." *Biosensors*, 8(3).
- Prieto, P., Nistor, V., Nouneh, K., Oyama, M., Abd-Lefdil, M., and Díaz, R. (2012). "XPS study of silver, nickel and bimetallic silver-nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth." *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., 258(22), 8807–8813.
- Rodrigues Filho, G., Almeida, F., Ribeiro, S. D., Tormin, T. F., Muñoz, R. A. A., Assunção, R. M. N., and Barud, H. (2016). "Controlled release of drugs from cellulose acetate matrices produced from sugarcane bagasse: monitoring by square-wave voltammetry." *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 42(7), 1066–1072.
- Saleh Ahammad, A. J., Lee, J. J., and Rahman, M. A. (2009). "Electrochemical sensors based on carbon nanotubes." *Sensors*, 9(4), 2289–2319.
- Song, R., Li, Z., Mishra, R. K., Wei, P., Zhao, X., and Zhu, Z. (2021). "Octahedral Cuprous Oxide Decorated Flexible Reduced Graphene Oxide Paper for Food Sensing Application." *Electroanalysis*, 33(6), 1461–1470.
- Song, Z., Cheng, N., Lushington, A., and Sun, X. (2016). "Recent progress on MOF-Derived nanomaterials as advanced electrocatalysts in fuel cells." *Catalysts*, 6(8).
- Sriprasertsuk, S., Mathias, S. C., Varcoe, J. R., and Crean, C. (2021). "Polypyrrole-coated carbon fibre electrodes for paracetamol and clozapine drug sensing." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, The Author(s), 897(April), 115608.
- Stetter, J. R., Penrose, W. R., and Yao, S. (2003). "Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS." *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2), S11.
- Synthesis, C., Mos, L., Composites, G., Performances, E. E., and Batteries, L. I. (2011). "ARTICLE L -Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS₂ / Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries." (6), 4720–4728.
- Tadyszak, K., Wychowanec, J. K., and Litowczenko, J. (2018). "Biomedical applications of graphene-based structures." *Nanomaterials*, 8(11), 1–20.
- Topçu, E. (2020). "Three-dimensional, free-standing, and flexible cobalt-based metal-organic frameworks/graphene composite paper: A novel electrochemical sensor for determination of resorcinol." *Materials Research Bulletin*, Elsevier, 121(April 2019), 110629.

- Topçu, E., Dağcı, K., and Alanyalıoğlu, M. (2016). "Free-standing Graphene/Poly(methylene blue)/AgNPs Composite Paper for Electrochemical Sensing of NADH." *Electroanalysis*, 28(9), 2058–2069.
- Topçu, E., and Dağcı Kıranşan, K. (2019). "Flexible gold nanoparticles/rGO and thin film/rGO papers: novel electrocatalysts for hydrogen evolution reaction." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(12), 3895–3904.
- Topçu, E., and Dağcı Kıranşan, K. (2020). "Electrochemical simultaneous sensing of melatonin and ascorbic acid at a novel flexible B-RGO composite paper electrode." *Diamond and Related Materials*, Elsevier, 105(March), 107811.
- Tsierkezos, N. G., Othman, S. H., and Ritter, U. (2013). "Nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes for paracetamol sensing." *Ionics*, 19(12), 1897–1905.
- Udd, E. (1995). "An overview of fiber-optic sensors." *Review of Scientific Instruments*, 66(8), 4015–4030.
- Wang, H., Shen, C., Liu, J., Zhang, W., and Yao, S. (2019). "Three-dimensional MnCo₂O₄/graphene composites for supercapacitor with promising electrochemical properties." *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier B.V., 792, 122–129.
- Wang, X., Luo, J., Yi, C., and Liu, X. (2013). "Paracetamol sensor based on molecular imprinting by photosensitive polymers." *Electroanalysis*, 25(8), 1907–1916.
- Wei, D., and Liu, Y. (2010). "Controllable synthesis of graphene and its applications." *Advanced Materials*, 22(30), 3225–3241.
- Wu, Z. S., Zhou, G., Yin, L. C., Ren, W., Li, F., and Cheng, H. M. (2012). "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage." *Nano Energy*, Elsevier, 1(1), 107–131.
- Xiong, Z. C., Zhu, Y. J., Qin, D. D., and Yang, R. L. (2020). "Flexible Salt-Rejecting Photothermal Paper Based on Reduced Graphene Oxide and Hydroxyapatite Nanowires for High-Efficiency Solar Energy-Driven Vapor Generation and Stable Desalination." *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(29), 32556–32565.
- Xu, H., Shen, H., Song, X., Kong, X., Zhang, Y., and Qin, Z. (2019). "Hydrothermal synthesis of porous hydrangea-like MnCo₂O₄ as anode materials for high performance lithium ion batteries." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier B.V., 851, 113455.
- Yanalak, G., Doganay, F., Eroglu, Z., Kucukkececi, H., Aslan, E., Ozmen, M., Bas, S. Z., Metin, O., and Hatay Patir, I. (2021). "Ternary nanocomposites of mesoporous graphitic carbon nitride/black phosphorus/gold nanoparticles (mpg-CN/BP-Au) for photocatalytic hydrogen evolution and electrochemical sensing of paracetamol." *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., 557(April).
- Yao, Y., Jiang, C., and Ping, J. (2019). "Flexible freestanding graphene paper-based potentiometric enzymatic aptasensor for ultrasensitive wireless detection of kanamycin." *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier B.V., 123(August 2018), 178–184.
- Zhang, W., Qin, Y., Wang, W., Liu, F., Meng, F., Chen, F., Zhu, N., Aihaiti, A., and Zhang, M. (2021). "Construction of Au@PB NPs doped graphene paper as flexible electrode for real-time monitoring of living cells and biosensing platform." *Electrochimica Acta*, Elsevier Ltd, 391, 138970.
- Zhao, F. fei, Wang, S. chun, Zhu, Z. lin, Wang, S. guang, Liu, F. fei, and Liu, G. zhou. (2019). "Effects of oxidation degree on photo-transformation and the resulting toxicity

- of graphene oxide in aqueous environment.” Environmental Pollution, Elsevier Ltd, 249, 1106–1114.
- Zhou, C., Zhang, K., Hong, M., Yang, Y., Hu, N., Su, Y., Zhang, L., and Zhang, Y. (2020). “Laser-induced MnO/Mn₃O₄/N-doped-graphene hybrid as binder-free anodes for lithium ion batteries.” Chemical Engineering Journal, Elsevier B.V., 385, 123720.
- Elgrishi Noémie, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart, and Jillian L. Dempsey (2018). "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry." Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, North Carolina 27599-3290, United States
- Epp, J. (2016). "4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization." Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods (2016), 81-124
- İnkson B. J., (2016). " 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization." Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods (2016), 17-43

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Murad Şafiyev
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	
Lisans:	
Yüksek lisans:	
Doktora:	
Yabancı Dil Bilgisi	
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	