



**ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLE SENTEZLENEN Ag
NANOPARTİKÜL DEKORE EDİLMİŞ CuBi₂O₄-rGO
NANOYAPILARININ NİTRİT SENSÖRÜ OLARAK
KULLANIMI**

Ömer Faruk ALBAYRAK

Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN
Yüksek Lisans Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı
2023

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLE SENTEZLENEN Ag NANOPARTİKÜL
DEKORE EDİLMİŞ CuBi₂O₄-rGO NANOYAPILARININ NİTRİT SENSÖRÜ
OLARAK KULLANIMI**

(The Use of Ag Nanoparticles Decorated CuBi₂O₄-rGO Nanostructures Synthesized by
Electrochemical Technique as Nitride Sensor)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer Faruk ALBAYRAK

Danışman: Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Erzurum
Ağustos, 2023

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Ömer Faruk ALBAYRAK tarafından hazırlanan “*Elektrokimyasal Teknikle Sentezlenen Ag Nanopartikül Dekore Edilmiş CuBi₂O₄-rGO Nanoyapılarının Nitrit Sensörü Olarak Kullanımı*” başlıklı çalışması 31 / 08 / 2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Doç.Dr. Neslihan ÇELEBİ Atatürk Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN Atatürk Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr.Ü. Bingül KURT URHAN İğdır Üniversitesi	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 Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2022-10298

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek lisans olarak Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN danışmanlığında sunulan “Elektrokimyasal Teknikle Sentezlenen Ag Nanopartikül Dekore Edilmiş CuBi₂O₄-rGO Nanoyapılarının Nitrit Sensörü Olarak Kullanımı” 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	8	30
Kuramsal Temeller	12	30
Materyal ve Yöntem	10	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	8	20
Sonuç ve Öneriler	0	20
Tezin Geneli	11	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
Ömer Faruk ALBAYRAK	Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN
31.08.2023	31.08.2023
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

Tez çalışmalarım süresince tez konum üzerinde daha detaylı düşünebilmemi sağlayan, her aşamada destek olan ve akademik olarak ilerlemede bana öncü olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN hocama saygılarımı ve teşekkürlerimi iletirim.

Tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde FYL-2022-10298 numaralı proje kapsamında maddi destek veren Atatürk Üniversitesi BAP birimine sağladığı desteklerden dolayı çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi destekçim olan aileme ve sevgili eşime sevgilerimi ve teşekkürlerimi iletiyorum.

Araştırma yapma sürecimde şu an çalışmakta olduğum Bursa Orhangazi Devlet Hastanesi yönetimine izin konusunda gösterdikleri nezaketlerinden ötürü çok teşekkür ederim.

Ömer Faruk ALBAYRAK

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLE SENTEZLENEN Ag NANOPARTİKÜL DEKORE EDİLMİŞ CuBi_2O_4 -rGO NANOYAPILARININ NİTRİT SENSÖRÜ OLARAK KULLANIMI

Ömer Faruk ALBAYRAK

Danışman: Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Amaç: Bu çalışmada özellikle gıda koruyucularında geniş kullanım alanına sahip nitritin elektrokimyasal tayininde kullanılmak amacıyla Ag nanopartikülleri dekore edilmiş CuBi_2O_4 -rGO nanoyapıları hazırlanmıştır. Sentezlenen nanoyapıların nitrit tayininde PGE elektroda kazandırdığı elektrokatalitik özelliklerin etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: Bu çalışmada CuBi_2O_4 -rGO nanoyapıların sentezi ve Ag nanopartikülleri ile dekorasyonunda elektrokimyasal teknik kullanılmıştır. Üretilen nanoyapılar X-ışını difraksiyonu (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) gibi farklı teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO modifiye edilmiş PGE elektrotların nitritin amperometrik tayininde elektrot materyali olarak kullanımı araştırılmıştır.

Bulgular: Deneysel çalışmalar $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO nanoyapılarının kolay, ucuz ve uygulanabilir koşullar altında elektrokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenebileceğini göstermiştir. Yapılan karakterizasyonlar nanoyapıların bileşiminde metalik Ag nanopartiküllerinin, metal oksit olarak CuBi_2O_4 'ün ve GO'nin indirgenmesi ile rGO yapılarının bulunduğunu desteklemiştir.

Sonuç: $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO modifiye elektrot nitrit tayininde düşük oksidasyon potansiyeli (+0,8 V) ve düşük tayin limiti (0,18 μM) sergilemiştir. Elde edilen sonuçlar $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO nanoyapılarının nitritin elektrokimyasal tayininde PGE elektroda olumlu katkı sağladığını ve gerçek gıda numunelerinde de uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ag nanopartikül, bakır bizmutat, elektrokimyasal sentez, indirgenmiş grafen oksit, nitrit sensör.

Ağustos 2023, 88 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

THE USE OF Ag NANOPARTICLES-DECORATED CuBi₂O₄-rGO NANOSTRUCTURES SYNTHESIZED BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE AS NITRIDE SENSOR

Ömer Faruk ALBAYRAK

Supervisor: Assoc. Prof. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Purpose: In this study, CuBi₂O₄-rGO nanostructures decorated with Ag nanoparticles were prepared to be used in nitrite detection, which has a wide range of use in food preservatives. It is aimed to investigate the effect of electrocatalytic properties of the modified electrode for the electrochemical determination of nitrite.

Method: In this study, the electrochemical deposition was used for the CuBi₂O₄-rGO nanostructures synthesis and their decoration with Ag nanoparticles. The fabricated nanostructures were characterized using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) techniques. The use of Ag@CuBi₂O₄-rGO-modified PGE electrodes as electrode material in the amperometric determination of nitrite was investigated.

Findings: Experimental studies have shown that Ag@CuBi₂O₄-rGO nanostructures can be synthesized using the electrochemical method under easy, inexpensive, and ambient conditions. The characterizations have supported that metallic Ag nanoparticles, CuBi₂O₄ as metal oxide, and rGO structures by reduction of GO are present in the composition of the nanostructures.

Results: Ag@CuBi₂O₄-rGO modified electrode exhibited low oxidation potential (+0,8 V) and low detection limit (0,18 µM) in nitrite determination. The results showed that Ag@CuBi₂O₄-rGO nanostructures contributed positively to the PGE electrode in the electrochemical determination of nitrite and could also be applied in real food samples.

Keywords: Ag nanoparticle, copper bismuthate, electrochemical synthesis, reduced graphene oxide, nitrite sensor.

August 2023, 88 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
GİRİŞ.....	1
Grafit	4
Grafen.....	5
Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit	7
Nitrit ve Önemi	9
Nanopartiküller	12
Metalik nanopartiküller ve üretim yöntemleri	13
Gümüş nanopartiküller.....	15
Nanokompozitler.....	15
Bakır Bizmutat	16
KURAMSAL TEMELLER.....	18
MATERYAL ve YÖNTEM	27
Materyaller	27
Elektrokimyasal hücreler	27
Elektrotlar.....	27
Kimyasallar	31
Tavlama işlemi	31
Potansiyostat	32
Yöntem.....	32
Dönüşümlü voltametri.....	32
X ışını kırınımı	33
X-ışını fotoelektron spektroskopisi	35

Taramalı Elektron Mikroskobu	36
Enerji dağılım spektroskopisi.....	37
Raman spektroskopisi	38
Geçirimli elektron mikroskopisi	39
Gerçek numune analizi.....	40
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	41
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR.....	56
EKLER	63
EK 1. Makale Eklenmesine Ait Yazı	63
EK 2. Makale	65
ÖZGEÇMİŞ.....	74

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Bazı C-Temelli Bileşiklerin Geometri ve Üç Boyutlu Formüllerinin Karşılaştırılması.....	1
Tablo 2. Nanopartikül Örnekleri ve Özellikleri.....	13
Tablo 3. Nitrit Tespitine Yönelik Çeşitli Elektrotların Sensör Performanslarının Kıyaslanması	51
Tablo 4. Gerçek Gıda Numunelerinde NO ₂ ⁻ Tayini Sonuçları	53



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Farklı karbon allotroplarının kristal görünüşleri	2
Şekil 2. Karbonun grafen dışındaki allotropları	3
Şekil 3. Grafitin yapısı	4
Şekil 4. Grafit mikroyapıları	4
Şekil 5. Grafen ve grafit katmanları	5
Şekil 6. Grafen transistör	6
Şekil 7. Grafen ve GO yapıları	8
Şekil 8. Kimyasal yöntemlerle hazırlanmış rGO süspansiyonu ve rGO filmin şematik gösterilmesi	9
Şekil 9. Nitrit molekülünün yapısı	9
Şekil 10. Nitrozaminin oluşum tepkimesi	10
Şekil 11. Griess tepkimesinin şematik gösterimi	11
Şekil 12. Farklı boyutlardaki tanecikler	12
Şekil 13. Nanopartiküllerin elektron mikroskobu görüntüleri (a) altın nanoçubuklar, (b) altın çekirdek-silika kabuk nanopartiküller ve (c) iç boşluklu platin nanopartiküller	13
Şekil 14. Elektrodpozisyon yöntemi ile üretilen CuBi_2O_4 -rGO filmlerinin XRD spektrumu	18
Şekil 15. CuBi_2O_4 yapılarının FTO elektrot yüzeyinde birikimi	19
Şekil 16. Fotokatot olarak CuBi_2O_4 -rGO nanoyapılarının sentezlenmesi	20
Şekil 17. (A)GO, PANI/rGO ve AgNPs@PANI/rGO nanokompoziti için FT-IR spektrumları. (B)GO ve AgNPs@PANI/rGO nanokompozitine ait XRD spektrumları. (C) GO (D) PANI/rGO, (E) ve (F) AgNPs@PANI/rGO nanokompozitinin FE-SEM görüntüleri	22
Şekil 18. 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,0) içerisinde farklı sülfid ve nitrit konsantrasyonlarında AgNPs@PANI/rGO'nun döngüsel voltamogramları (a) ve konsantrasyon-pik akımı grafikleri (b)	23
Şekil 19. GO, rGO, rGO/AgNPs ve rGO/AgNPs/poly(PyY) kağıtlarının Raman spektrumları	24

Şekil 20. (a)Taze P.betle yaprağı ekstraktının, (b) kurutulmuş P. betle yaprağı ekstraktının ve (c) kurutulmuş P.betle yaprağı toz aracılı Ag nanopartiküllerinin TEM görüntüleri	24
Şekil 21. 1 mM NO ₂ ⁻ yokluğunda (a) ve varlığında (b) kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.....	25
Şekil 22. CG/Au@Ag nanokompoziti sentezinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 23. (A) CG ve (B) CG/Au@Ag'nin SEM görüntüleri. (C), (D) CG/Au@Ag'nin farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri (B) ve (D). İç resimler: Au@Ag parçacık boyutu dağılımının çubuk grafiği ve CG/Au@Ag'nin EDS analizi	26
Şekil 24. Tez kapsamındaki araştırmalarda kullanılan kalem ucu elektrotlar.....	28
Şekil 25. Ag/AgCl referans elektrodu	30
Şekil 26. Farklı şekillerdeki Pt karşıt elektrotlar	30
Şekil 27. Tavlama fırını resmi.....	32
Şekil 28. Potansiyostat cihazının çalışma prensibi.....	32
Şekil 29. Dönüşümlü voltametrde uyarma sinyali (a) ve kaydedilen dönüşümlü voltamogram (b)	33
Şekil 30. X-ışınının kristal tabakaları arasında ilerlemesi.....	34
Şekil 31. XRD cihazı içerisinde bulunan elemanlar.....	34
Şekil 32. XPS cihazının çalışma şeması.....	35
Şekil 33. SEM cihazı bileşenleri	36
Şekil 34. Raman spektroskopisindeki saçılmaların temsili gösterimi.....	39
Şekil 35. TEM cihazı bileşenleri	40
Şekil 36. PGE elektrodun 4 mM Cu(NO ₃) ₂ , 8 mM Bi(NO ₃) ₃ ve GO içeren çözelti ortamındaki CV grafiği.....	42
Şekil 37. CuBi ₂ O ₄ -rGO modifiye PGE elektrodun 1 mM AgNO ₃ içeren çözelti ortamındaki CV grafiği.....	42
Şekil 38. (a) CuBi ₂ O ₄ -rGO biriktirme sürelerinin, (b) Ag nanoparçacıklarının biriktirme sürelerinin ve (c) tampon çözelti pH'sının NaNO ₂ 'nin oksidasyon akım yoğunluğuna etkisi grafikleri.....	44
Şekil 39. Ag@CuBi ₂ O ₄ -rGO elektroduna ait XRD spektrumu	45
Şekil 40. Ag@CuBi ₂ O ₄ -rGO elektrodunun Raman spektrumu	45
Şekil 41. Ag@CuBi ₂ O ₄ -rGO elektrodunun kısmi tarama XPS spektrumları. Cu2p (a), Bi4f(b), O1s(c), C1s(d) ve Ag3d (e) XPS spektrumları	46
Şekil 42. Ag@CuBi ₂ O ₄ -rGO elektroduna ait TEM görüntüsü	47

Şekil 43. Ag@CuBi ₂ O ₄ -rGO nanoyapılarının SEM görüntüleri (a ve b) ve EDS spektrumu (c).....	48
Şekil 44. Ag@CuBi ₂ O ₄ -rGO elektrodunun 1 mM NaNO ₂ bulunduran ve bulundurmeyan PBS çözeltisindeki CV grafikleri (a). PGE, CuBi ₂ O ₄ -rGO ve Ag@CuBi ₂ O ₄ -rGO elektrotlarının NaNO ₂ varlığındaki CV grafikleri(b)	49
Şekil 45. Fe(CN) ₆ ^{-3/-4} çözeltisi içerisinde PGE, CuBi ₂ O ₄ -rGO ve Ag@CuBi ₂ O ₄ -rGO elektrotların CV grafikleri	50
Şekil 46. 0,1 M PBS çözeltisine eşit miktarda nitrit ilavesi için Ag@CuBi ₂ O ₄ -rGO elektrodunun akım-zaman grafiği.....	51
Şekil 47. (a) 0,1 M PBS çözeltisinde Ag@CuBi ₂ O ₄ -rGO elektrodunun girişim yapan türler varlığındaki akım-zaman grafiği.....	52



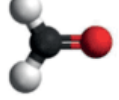
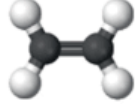
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

μ	Mikro
CuBi_2O_4	Bakır bizmutat
CV	Dönüşümlü voltamogram
GO	Grafen oksit
i	Akım
M	Molar
PBS	Fosfat tampon çözeltisi
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
s	Saniye
t	Zaman
V	Volt
v	Tarama hızı

GİRİŞ

Karbon, sembolü C olan ve periyodik tabloda IV A gurubunda bulunan bir elementtir. Periyodik tabloda en çok merak edilen elementler içerisinde ön sıralarda bulunan C, dünyadaki yaşam için ana bileşendir ve bütün organik materyallerin yapıtaşını oluşturur (Castro Neto *et al.* 2009). Doğada çok yüksek miktarda bulunan 4. element olan C, değeri az bir madde olan kömürden, değeri çok fazla olan elmasa kadar ulaşan çok değişik özelliklere sahip maddelerin temel bileşenidir. C-temelli maddeler karbon atomlarının birbiri ile yaptığı bağların farklılıklarından kaynaklı farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri barındıran birçok yapıda bulunabilirler. Bahsedilen yapıların özelliklerinin farklı şekillerde olmasının nedeni, sadece C atomlarının birbiri ile kurduğu bağ değil bununla birlikte bu yapıların şekline ve boyutuna da bağlıdır (Wu *et al.* 2010). Karbon atomu en temel halinde 4 değerlik elektronu barındırmaktadır ve sp , sp^2 , sp^3 olmak üzere farklı türde hibrit orbitalleri oluşturabilmektedir. Tablo 1’de farklı hibrit orbitali bulunduran C-temelli bileşiklerin geometri ve üç boyutlu formüllerinin karşılaştırılması gösterilmiştir.

Tablo 1. Bazı C-Temelli Bileşiklerin Geometri ve Üç Boyutlu Formüllerinin Karşılaştırılması

Merkez Atomun Hibritleşme Tipi	Molekül Geometrisi	VSEPR Gösterimi	Örnekler	Üç boyutlu Formül	Top-çubuk formülü
sp	Doğrusal	AX	C_2H_2 Etin	$H-C \equiv C-H$ 180°	
sp^2	Üçgen Düzlemsel	AX_3	CH_2O Formaldehit	$H-C(=O)-H$ 120°	
sp^2	Üçgen Düzlemsel	AX_3	C_2H_4 Eten	$H_2C=CH_2$ 120°	
sp^3	Düzgün Dört yüzlü	AX_4	CH_4 Metan	CH_4 $109,5^\circ$	

Tablo 1’de gösterildiği gibi farklı bağ oluşumlarının bu malzemelerin boyutu ile de ilişkili olduğu öne sürülmektedir (Wu *et al.* 2010). C-temelli farklı bağ yapılarına sahip birden çok allotrobu olmasının nedeni, bu hibrit oluşumundan kaynaklıdır. Periyodik cetvelde yer alan elementler arasında 0 boyuttan (0D) 3 boyuta (3D) kadar allotrobu bulunduğu bilinen nadir element karbondur. Karbonun farklı boyutlara sahip allotropları; 0D

fulleren, 1D karbon nanotüpler, 2D grafen ve 3D grafit ve elmas sayılabilmektedir. Şekil 1’de farklı C allotropları gösterilmektedir.



Şekil 1. Farklı karbon allotroplarının kristal görünümüleri

Birçok farklı uygulamada kullanılan karbon yapıları geniş yüzey alanı, mükemmel iletkenlik gibi özelliklerinden kaynaklı öncelikli olarak tercih edilmektedir. Bu özelliklere sahip karbon yapıların nanomalzemeler ve nanoboyutlu makineler gibi farklı alanlardaki nanoteknoloji uygulamalarında kullanılabileceği beklenmektedir.

Çok öncelerden beri bilinen, karbonun en eski allotropu elmadır. Saf karbon atomlarından oluşmuş kristalin bir mineraldir. Yapı içerisindeki C atomları sp^3 hibritleşmesi sonucu tetrahedral bir düzlem oluşturmaktadır. Elmas yapısında bulunan C atomlarının aralarındaki bağlar çok dayanıklıdır. Bu nedenle çok kararlı ve çok sert bir yapıdadır. Elmas değerli bir taş olmasının yanı sıra doğada bilinen en sert maddelerden birisidir. Bu sertlik özelliği sayesinde sanayide taş yontma, cam kesme, delme gibi işlemlerde kullanılan aletlerde bulunmaktadır. Moleküller arasındaki kuvvetli kurulmuş bağlar sebebiyle termal iletkenlikte öndeyken elektrik iletkenliğinde çok gerilerde kalmıştır.

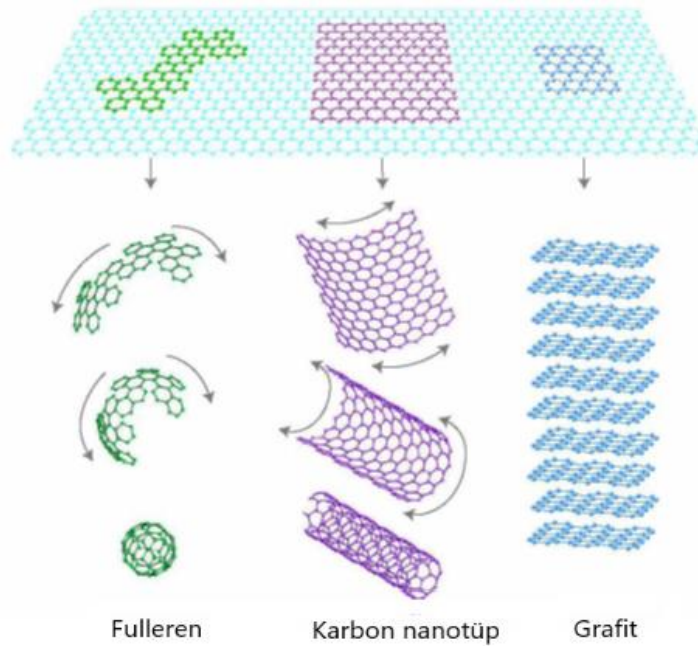
Karbon nanotüpler tek boyutlu karbon yapısına sahip silindir şekilli karbon allotropudur ve çoğunlukla grafen tabakasının kendi eksenini etrafında katlanarak tüp şekline getirilmiş yapılarından oluşur (Oberlin *et al.* 1976). Bulunduğundan beri birçok araştırmacının ilgi odağı olmuştur. Yapısı basit olmasına rağmen aslında çok karmaşık bir maddedir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri uzunluk ve çap değerlerine göre değiştirilebilir. Kendilerine özel elektriksel özellikleri bulunmaktadır. Isıyı iyi iletmeleri ve mükemmel optik özellikleri sayesinde fazla uygulama alanında kullanılmaktadırlar.

Nano karbon çeşitlerinin bir diğeri formu da fullerenerlerdir (Heath *et al.* 1985). Fullerenerler ilk olarak Rice Üniversitesi’ndeki araştırmacılar tarafından 1985 yılında keşfedilmiştir. Grafenin futbol topuna benzer şekilde paketlenmesi ile 0 (sıfır) boyutlu fullerenerler oluşmaktadır. Fullerenerler üst düzey kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip nanoyapılardır. Bu üstün özelliklerinden kaynaklı olarak fullerenerler; süperiletkenler, sensörler, farklı özellikli cihazlar, polimer kompozitler ve biyolojik birçok uygulamada geniş

bir kullanım alanına sahiptirler. Fullerenler, grafit benzer bir bağ yapısı sebebiyle reaktif bir madde olmamakta ve birçok çözücünde çözünmemektedir. Ayrıca, fullerenlerin farklı türleri de mevcut olup bunlar; boş küre, elips ve tüp formlarıdır. Dahası fullerenlerin keşfi nedeniyle 1996 yılında R.F. Curl, H.W. Kroto ve R.E.Smalley'e kimya bilimi alanında Nobel ödülü verilmiştir (Kroto *et al.* 1985; Q. L. Zhang *et al.* 1986).

Abraham Gootlob Werner tarafından 1789 yılında isimlendirilen grafit, en yaygın karbon allotropudur. Grafitteki bütün karbonlar arasındaki bağlar sp^2 hibritleşmesi ile bağlanmıştır. Grafit grafenin çok katmanlı halidir ve şekli bal peteği kristal yapıda kafesler halinde bir şekil oluşturarak birçok tabakadan oluşan katmanlı bir yapıya sahiptir. Bu katmanlar arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri bulunmaktadır. Bundan dolayı katmanlar arasındaki bağları kırmak oldukça basittir. Grafit doğal olarak ulaşılabilir ve aynı zamanda laboratuvar ortamında da üretimi yapılabilir. Elmas oldukça saydam iken grafit mattır yani ışık geçirmez. Elmasın sert olmasının aksine, grafit oldukça yumuşak bir yapıdadır. Elmas iletkenlikte çok gerilerde kalmasına rağmen grafitin iyi bir elektrik iletkenliğine sahiptir ve bu yüzden elektrik arklarının yapısında kullanılmaktadır.

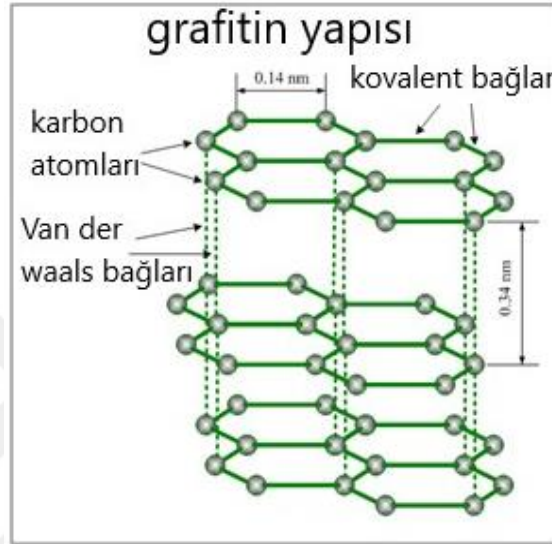
İlk defa Geim and Novoselov tarafından 2004 yılında izole edilmiş grafen, karbon atomlarından oluşmuş bal peteği şeklindeki altıgen yapıların iki boyutlu düzenlenmiş halidir. Şekil 2'de verildiği üzere grafen, C'un diğer üç allotroplarının (fulleren, nanotüp ve grafitin) başlangıç noktası niteliğindedir.



Şekil 2. Karbonun grafen dışındaki allotropları

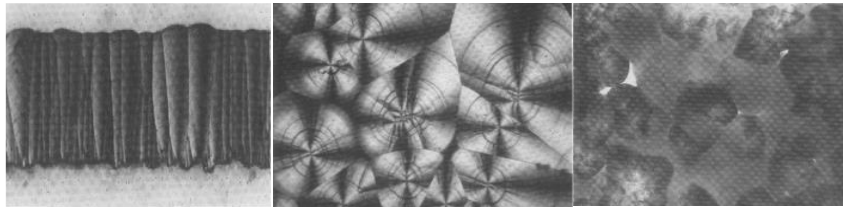
Grafit

Karbon atomlarının hepsi kendisi ile komşu olan diğer 3 karbon atomuyla kovalent bağ kurar; bu durum üçlü döngü koordinasyonu diye isimlendirilir ve gösterimi sp^3 şeklindedir. Şekil 3'te verilen yapıda görüldüğü gibi karbon atomu kendisi ile komşu olan 3 karbon atomu ile kuvvetli kovalent bağ kurmakta, tabakalar arasında ise dördüncü değerlik elektronu kendisi ile komşu olan yan düzlemdeki elektronla zayıf bir metalik bağ şeklinde bağ kurmaktadır (Pierson & Pierson, 1999).



Şekil 3. Grafitin yapısı

Grafit oluşumu oldukça kolay bir süreç olup hidrokarbon gazlarının termal olarak ayrışması temeline dayanır. Çoğunlukla kullanılan hidrokarbon gazı CH_4 olup, 1100^0 C üzerindeki sıcaklıklarda ancak ayrıştırılabilmektedir. Bunun yanı sıra asetilen ve etilenin düşük sıcaklıklarda, propilenin yüksek sıcaklıklarda ($1000-1400^0\text{C}$) ve düşük basınçlarda kullanılması ile grafit elde edilebilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilmiş olan grafit yapısı Şekil 4'te gösterildiği gibi sırasıyla kolonsal, tabakalı, izotropik hallerde olabilir. Film yapısının farklı olması basınç, karbon/hidrojen oranına ve sıcaklığa bağlıdır (Pierson & Pierson, 1999).

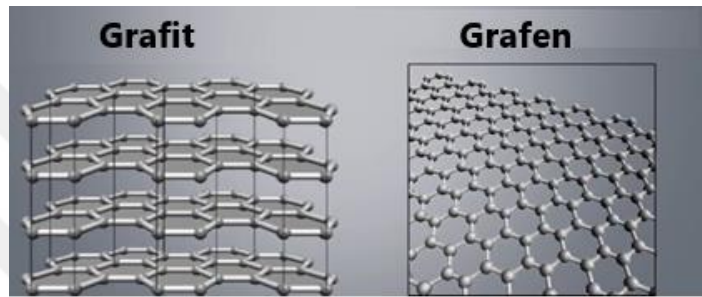


Şekil 4. Grafit mikroyapıları

Bulundurduğu avantajlı özellikleri ile stratejik hammaddeler içerisinde yer almış grafitin kullanım alanları oldukça geniştir. Elektrik ve ısı iletimindeki mükemmelliği ve ısıya

karşı direnci gibi çok avantajlı özellikleri sebebiyle günümüz teknolojisinde vazgeçilmeyen endüstriyel hammadde olan grafit; asit ve ateşe direnci nedeniyle refrakter ve döküm sanayisinde, pota ve laboratuvarlarda kullanılan malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Yüksek elektrik iletkenliği özelliği ile de elektrot, motor fırçaları, pil çubukları gibi ürünlerin imalatında tercih edilmektedir. Ek olarak; yumuşaklığı ile kurşun kalem yapımında, ateşe dayanıklı siyah boyalarda ve araçlarda kullanılan yağlarda katkı malzemesi olarak bulunmaktadır.

Grafit aynı zamanda grafenin ana kaynaklarından biridir (Tufan & Batar, 2015). Grafitin düzlemsel ve sadece tek bir tabakadan oluşan haline grafen denir. Şekil 5'te grafen ve grafit katmanları detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 5. Grafit ve grafen katmanları

Grafen

Grafen üzerine ilk çalışmalardan birini yapan Wallace, grafeni “tek katmanlı yapı” diye adlandırmıştır (Wallace, 1947). Ayrıca grafenin bant yapısını araştırmış ve bu araştırmasını 3 boyutlu grafitin elektronik özelliklerini açıklamada kullanmıştır. Sonrasında 1960’larda katkılı haldeki grafen bileşiklerinin düzlem içinde elektriksel iletkenliklerinin grafit ile kıyaslandığında çok daha fazla olduğunun belirlenmesi ile beraber grafen ile alakalı deneysel çalışmalar başlatılmıştır. Tek tabaka karbon anlamında olan grafen ismi 1960’ta Hanns-Peter Boehm tarafından ortaya konulmuştur. Net olarak grafenin ilk keşfedilmesi, 2004 senesinde Manchester Üniversitesi’nden Prof. Dr. Andre Geim ve Prof. Dr. Konstantin Novoselov tarafından 17 atom kalınlığında saf grafen tabakasını izole bir halde oluşturarak gerçekleştirilmiştir. Geim ve Novoselov, grafitten ufak bir miktar grafen katmanı uzaklaştırmak için selobant kullanımı gibi oldukça basit ve aslında ilkel bir yöntem kullanılarak uzun zamandır süren grafenin varlığına dair karışık görüşleri sonlandırmışlardır.

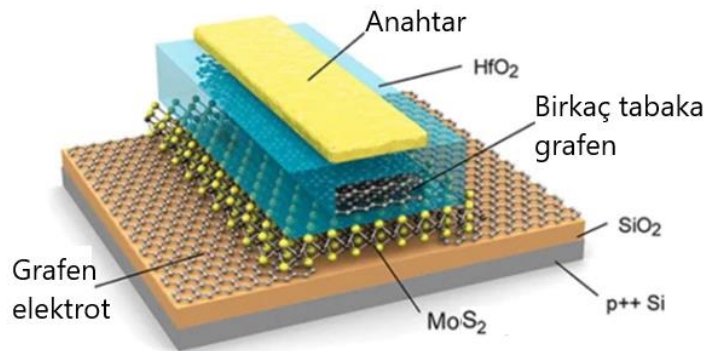
Atomları içinden en küçük helyum atomlarını dahi geçirmeyen grafen, çelikten 300 kat daha dayanıklı, bilinen en iyi ısı iletkeni, bilinen en ince ve en hafif maddedir. Tüm bu özelliklerinin yanı sıra grafenin esnekliği yüksektir ve değişik şekillerdeki birçok maddenin yüzeyini kaplarken kullanılabilir. Grafen; yakın geleceğimizde çok daha ön planda

olacak süper molekül olarak tanımlanmakta olup, yüksek kalitede seri grafen üretiminin sağlanması sayesinde elektrikli araç teknolojilerinde, kurşun geçirmez yeleklerin üretimlerinde, uçak ve otomotiv sanayinde ve birçok alanda grafen kullanımını planlanmaktadır yapılmaktadır.

Grafenin oluşturduğu yapıda karbonlar arası bağ uzunluğu yaklaşık 1,4 Å'dır. Grafen tabakalarının üst üste istiflenmesi ile oluşan grafitte ise tabakalar arası uzaklık 3,35Å'dur. Grafende bulunan karbon bağlarının kuvvetinin çelikten yaklaşık 100 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Grafenin sert ve sağlam olmasının yanı sıra esnekliği de fazladır (*Castro Neto et al.* 2009). En ince madde olarak bilinen grafenin, yüksek yük taşıma kapasitesi, büyük yüzey alanı, mükemmel termal iletimi, yüksek mekanik yeteneği, kimyasal kararlılığı, üst düzey elektrik ve optik yetenekleri gibi özellikleri onu çok daha ilgi çekici kılmıştır.

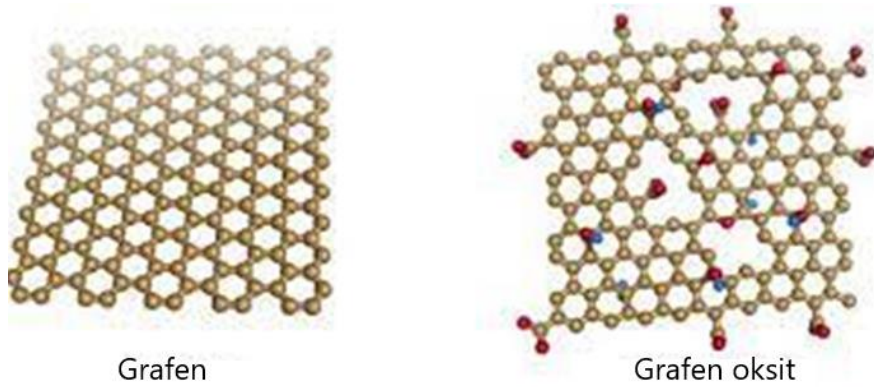
Grafenin günümüzde hem endüstriyel hem de bilimsel alanlarda üzerinde en fazla inceleme yapılan malzeme olmasını sağlayan eşsiz optik ve elektriksel yeteneklere sahip olmasının yanında çok iyi termal, kimyasal ve fiziksel yeteneklerinin de olmasıdır. Andre Geim ve grubu 2004 senesinde yayınladıkları bir çalışmada, gerilim kullanarak grafende taşıyıcı yoğunluğunun kontrol edilebilirliğini göstermişlerdir (*Novoselov et al.* 2004, 2005). Bu kontrol edilebilirliğin sonucunda ise dışarıdan uygulanacak bir gerilim ile bir materyalin elektronik özelliklerinin kontrol edilmesi yeni elektronik cihazların daha da geliştirilmesi için kullanılması için temel oluşturmuştur.

Grafenin bilinen ilk uygulaması grafen kullanılarak elde edilen transistörlerdir. Geim ve Novoselov tek atom kalınlığında olan ve en fazla 50 civarında atom kadar genişlikte grafenden transistör geliştirmişlerdir. Grafen dik yönde elektrik alana gösterdiği tepkiden dolayı alan etkili transistör yapımında kullanılmaktadır. Şekil 6'da örnek bir grafen transistör gösterilmiştir.



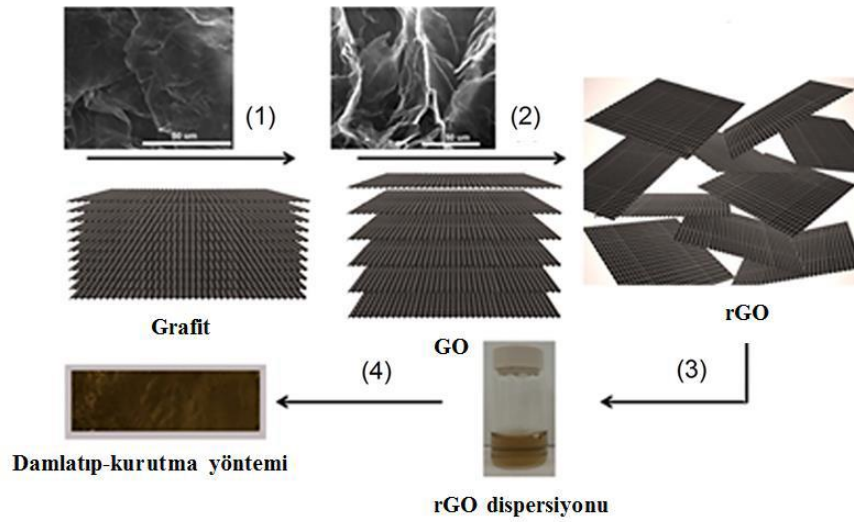
Şekil 6. Grafen transistör

GO'nun çözücülerde basitçe dağılabilmesi, dielektrik yeteneği, şeffaf olması, elektronik özelliklerinin kontrol edilebilir olması ve çok iyi mekanik özellikleri nedeniyle kullanım alanları zaman ilerledikçe aynı doğrultuda genişlemektedir (Park & Ruoff, 2009).



Şekil 7. Grafen ve GO yapıları

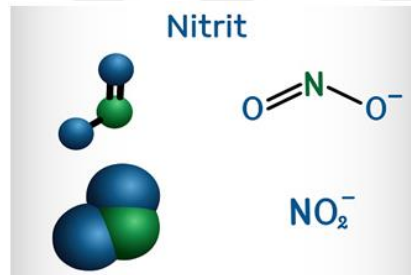
GO'nun indirgeyici ajanlar aracılığı ile indirgenmesi ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilmektedir (Şekil 8). GO'nun indirgenmesi sonucunda karbon-oksijen oranı artar (Glover *et al.* 2011) ve bu değişim GO'nun yasak enerji mesafesinin azalmasını ve elektriksel iletkenliğinin artmasını sağlamaktadır. İndirgenme sonrasında grafen katmanları üzerindeki fonksiyonel gruplar indirgenirken yalnızca grafen tabakası etrafında yer alan karboksil ($C=O$) ve hidroksil ($O-H$) gruplarının olduğu kayıtlara geçmiştir (Tung *et al.* 2009). Bu fonksiyonel gruplar yapının düzlemde sabit olmasını (dönen ve kolay kıvrılabilen) ve grafen tabakaları arasındaki uzaklığı arttırarak birbirinden kopmasını sağlamaktadır. GO yapısında olan farklı fonksiyonel gruplar termal olarak tavlama, elektrokimyasal indirgenme ve kimyasal indirgenme gibi farklı yöntemlerle indirgenebilmektedir (Doğan, 2019). GO'nun kimyasal indirgenme uygulamasında hidrazin, askorbik asit (vitamin C), amino asit, sodyum bisülfid ve sodyum hidroksit gibi indirgeyiciler işlev görmektedir (Z. Wang *et al.* 2009; Viana *et al.* 2015; Tiyek *et al.* 2016). Viana ve grubu (2015) grafit tabakalarından öncelikli olarak GO elde etmişler ve sonrasında rGO'ya indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir (Viana *et al.* 2015). Şekil 8'de çözelti formunda bulunan rGO yapısı ile elektrot malzemesi üzerine damlatılıp kurutulan rGO resimleri gösterilmiştir.



Şekil 8. Kimyasal yöntemlerle hazırlanmış rGO süspansiyonu ve rGO filmin şematik gösterilmesi (Viana *et al.* 2015)

Nitrit ve Önemi

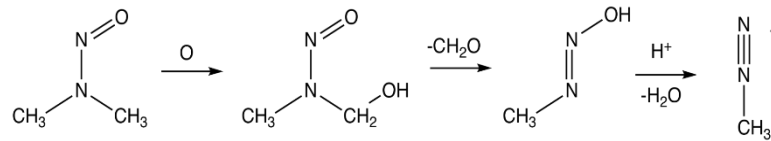
Nitrit (NO_2^-) bir azot atomuna bağlanmış iki oksijen atomundan oluşan ve su içerisinde iyi çözünebilen bir anyondur. Nitrit molekülünün yapısı Şekil 9’da verilmiştir. Antimikrobiyel etkileri olan NO_2^- , nitratın (NO_3^-) biyolojik veya kimyasal metotlarla indirgemesinden meydana gelir.



Şekil 9. Nitrit molekülünün yapısı

Paketli gıdalar ve et ürünlerinde katkı maddesi olarak bulunan nitrit ve türevleri; amaçlanan niteliklerde ürün elde edilmesi, son kullanma tarihinin uzatılması, et ve et ürünlerinin çekiciliğinin artırılması, kendine has kokusunun muhafazası ve tat verici aromasının artırılması gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır (Cammack *et al.* 1999). Nitrit ve nitrat tuzları çoğunlukla salam, sosis ve sucuk gibi et içeren gıdalarda kullanılmaktadır. Bu katkı maddelerinin et ürünlerinin içerisinden uzaklaştırılması sanayi açısından değerlendirildiğinde yapılamaz bir olay gibi görülmektedir. Ancak katkı maddelerinin tayinini yapmak epeyce önem arz etmektedir. Yüksek miktarlarda nitrit ve nitrat vücuda girdiğinde bazı sağlık problemlerinin sebebi olmaktadır. Özellikle yeni doğan bebeklerin sindirim sistemi organları nitratı nitrite dönüştürür ve nitrit hemoglobin ile birleşerek oksijenin

Belirli miktarlardan fazlasının sağlığını üzerinde yaptığı negatif etkilerden kaynaklı NO_2^- ve NO_3^- , yüksek miktarda gıdalarda bulunması istenmeyen kimyasal maddeler arasındadır. Bahsedilen nitrit maddesinin toksik etkisinin olmasının nedenleri; demir anemisine sebep olmaları ve vücut içerisinde bulunan ikincil aminlerle birleşerek kanserojen etki gösteren nitrozaminleri meydana getirmeleridir. Şekil 10'da nitrozamin oluşum reaksiyonu gösterilmektedir.

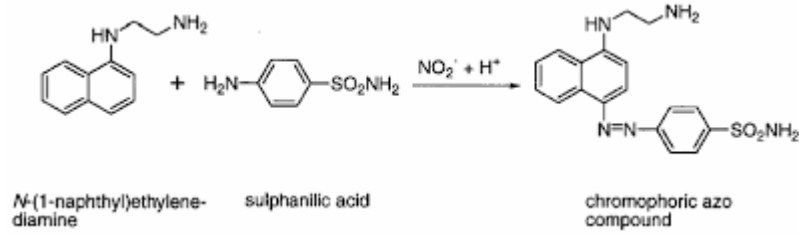


Küçük derişimlerde NO₂⁻'in fizyolojik ve biyolojik sistemlerdeki rolü:

- Fakat kontrolsüz ve aşırı sentezlenirse hücreler için zararlı olabilmektedir. NO_2^- , kanda bulunan hemoglobin ile birleşerek methemoglobine geri dönüşümsüz oksidasyona sebep olup kandaki oksijen taşıma kapasitesini düşürür ya da tamamen yok eder. Oluşan bu durum bebeklerde Fallot Tetralojisi'nin (mavi bebek sendromu) sebeplerindendir (Majumdar, 2003). Toksik etkilerinden kaynaklı besinlerde, içme suyunda ve gıdanın kalitesinin değerlendirilmesinde NO_2^- 'nin derişimi çok önemli bir ölçüt olmaktadır (Z. Wang *et al.* 2009). Ayrıca NO_2^- ve NO_3^- , doğal kaynaklardaki önemli kirleticilerdendir. Sularda NO_2^- 'in bulunması kirlenmeyi belirtir ve organik madde yapılarında bulunması ile de olumsuz etkisi daha da artmaktadır.

10

diazotizasyonu ve N-(1-naftil)etilen-diamin hidroklorit ile mor renkte bir azot ürünü oluşturması temelini esas alır (Griess, 1879). Şekil 11’de Griess reaksiyonu gösterilmiştir.

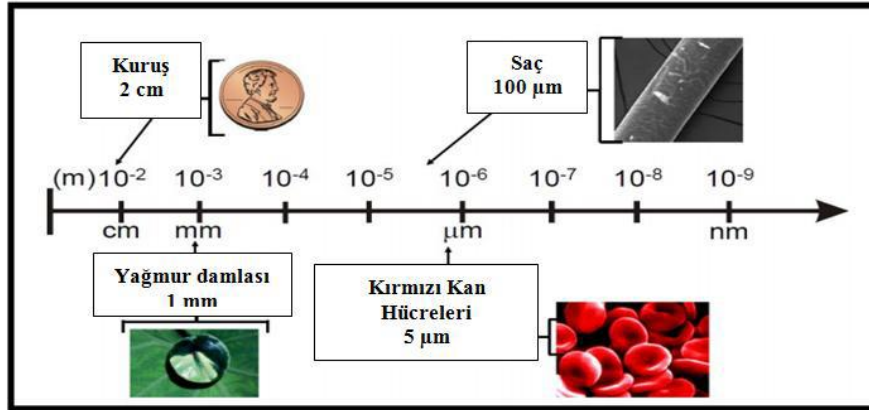


Şekil 11. Griess tepkimesinin şematik gösterimi

Tekniğin basitliğinden kaynaklı, plazma (kan serumu), tükürük, idrar ve hücre kültür ortamı da dâhil pek çok biyolojik numunenin analizinde Griess tepkimesi uygulanmaktadır (Green *et al.* 1982). Bu teknik çok hassas olmasına rağmen bu yöntemin dezavantajı, ortamda KCl, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl , MgSO_4 ve CuSO_4 gibi maddelerin 10^{-4} M’den daha düşük konsantrasyonlarda bulunması durumunda $\pm\%0,2$ kadar hatalı sonuçlar verebilmesidir. Ayrıca, sistein, askorbik asit, NADH, NADPH ve glutatyon, gibi indirgeyici maddeler ve L-arjinin analogları ile de etkileşim olduğu bildirilmiştir. Bu durumda da NO_2^- miktarı ne kadar fazla olursa olsun analiz için bu metodun kullanımı uygulanamaz hale gelebilir. Bu nedenle alternatif metotların geliştirilmesi oldukça önemlidir. NO_2^- ’nin tayin edilmesinde kemilüminesans, spektrofotometri, iyon kromatografisi ve elektrofez gibi farklı metotlar da kullanılmıştır (Nagababu & Rifkind, 2007; Mousavi & Shirkhanloo, 2009; Della Betta *et al.* 2014). Elektrokimyasal teknikler bu alternatif tekniklerin tamamı ile karşılaştırıldığında; çok daha fazla hızlı cevap süresine sahip olmasının yanı sıra ekonomik ve çevre dostu olduğundan diğer tekniklere kıyasla avantajlıdır (Dağcı & Alanyalıoğlu, 2016; Öztürk & Alanyalıoğlu, 2016). Ek olarak elektrokimyasal tekniklerle nitrit tayini, tekrarlanabilir tepkiler, düşük tayin limitleri ve yüksek seçicilik gösterdikleri için geleneksel yöntemlere göre kullanımı daha kolay olduğundan son zamanlarda oldukça ilgi görmektedir. Dahası, minyatür boyutlarda sensörler üretilebilir, bu da onları taşınabilir cihazların detaylandırılması için hazır hale getirir ve nitritin yerinde izlenmesi için uygundur (Nasraoui *et al.* 2021). NO_2^- ’nin elektrokimyasal oksidasyonu standart katı elektrotlarda (Pt, Au, Cu, elmas ve camsı karbon gibi) çoğu zaman yüksek potansiyeller gerektirdiğinden kimyasal modifiye elektrotlar hazırlanarak oksidasyon potansiyeli düşürülmeye çalışılmaktadır. Bu nedenle 1996’da NO_2^- sensörü olarak geliştirilmiş C fiber elektrot üretilmiştir ve o tarihten itibaren NO_2^- sensörleri modifiye elektrotlar üzerinde oldukça fazla araştırılmıştır (Friedemann *et al.* 1996). Elektrokatalitik aktiviteyi daha da geliştirmek ve nitrit oksidasyonu sırasında üretilen oksidasyon yan ürünlerinin neden olduğu elektrot zehirlenmesini azaltmak için nanomalzemelerle elektrot modifikasyonu sıklıkla gerçekleştirilmiştir.

Nanopartiküller

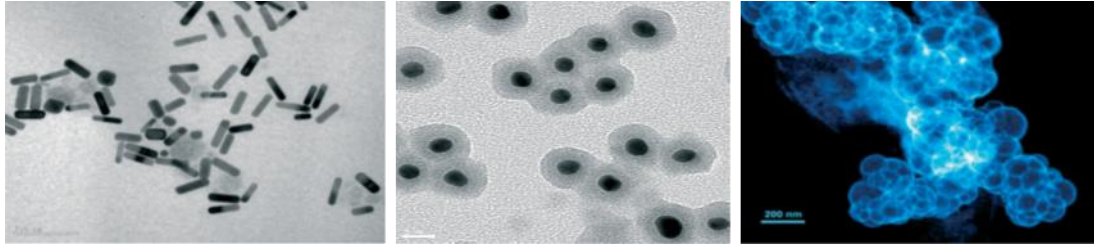
Büyüklikleri 1-100 nm aralığında olan taneciklere nanopartikül denir. Nanopartiküller basit bir şekilde izole edilmeleri, katalizör olarak kullanılmaları ve yeniden kullanılabilirliklerinden dolayı çok düşük maliyetlerde üretilmektedir. Farklı boyutlarda malzemeler Şekil 12’de gösterilmiştir. Şekil 12’de görüldüğü gibi nanopartiküllerin büyüklükleri bir insanın saç telinden kat ve kat düşüktür (Rao & Cheetham, 2001).



Şekil 12. Farklı boyutlardaki tanecikler

Nanoboyutlu maddeler ile yapılan çalışmalar son zamanlarda büyük bir gelişme göstermiştir. Nanoboyutlu maddeler içerisinde bulunan yapılar; nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller veya nano ince filmler gibi ürünlerdir. Bu maddeler üzerinde ilginin artmasının temel nedeni malzemelerin belirli boyut aralıklarında hacimlerinden farklı olarak çok üstün özellikler ve işlevsellik göstermeleridir (Z. L. Wang *et al.* 2002; Juárez *et al.* 2005).

Boyutları 100 nm ve daha düşük boyutlarda olan parçacıklar olarak tanımlanan nanopartiküller ise nanoboyutlu maddelerin ve nanoteknolojinin temelinde bulunmaktadır (Juárez *et al.* 2005; Miller *et al.* 2014). Günümüzde nanoyapılı maddelerin ve cihazların üretimi ile işlevsel bir şekilde kullanımını kapsayan nanoteknoloji içerisindeki yeni gelişmeler için en önemli adım nanopartiküllerin üretimidir. Nanoteknolojik materyallerin başlangıç noktasını oluşturan nanopartiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide oluşturulabilirler (Şekil 13). Günümüzde katkılı, sandviç, küresel ve çok yüzlü gibi birçok farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik veya bunların bileşiminden istenilen özellikte nanopartiküller üretilmektedir (Liveri, 2006).



(a)

(b)

(c)

Şekil 13. Nanopartiküllerin elektron mikroskobu görüntüleri (a) altın nanoçubuklar, (b) altın çekirdek-silika kabuk nanopartiküller ve (c) iç boşluklu platin nanopartiküller

Nanopartiküller hem insan yapımı (yani oluşturulabilen) hem de doğada bulunan tek veya kompleks yapılarda olabilen malzemelerdir. Nanopartiküllerin sınıflandırılması Tablo 2’de özetlenmiştir.

Tablo 2. Nanopartikül Örnekleri ve Özellikleri (Nowack & Bucheli, 2007)

BULUNMA ŞEKİLLERİ	YAPILARI	BİÇİMLERİ	İSİMLENDİRME	ÖRNEKLER
DOĞAL	KARBON İÇERİKLİ	BİYOJENİK	ORGANİK KOLLOİDLER, ORGANİZMALAR	HUMİK ASİT, VİRÜSLER
		ATMOSFERİK	AEROSOLLER	ORGANİK ASİTLER
		JEOJENİK, PİREJONİK	DUMAN KURUMU	FULLERENLER, KARBON NANO TÜPLERİ
	İNORGANİK	BİYOJENİK	OKSİTLER, METALLER	MIKNATISLI DEMİR CEVHERİ Au, Ag, Fe, Zn
		ATMOSFERİK	AEROSOLLER, OKSİTLER	DENİZ TUZU, DEMİROKSİTLER
		JEOJENİK	BALÇIK YAPIDA	ALÜMİNYUM SİLİKAT KİLİ
ANTROPOJENİK (İNSAN YAPIMI)	KARBON İÇERİKLİ	YAN ÜRÜN	YANICI YAN ÜRÜNLER	KARBON NANOTÜPLER, NANOKÜRELER
		İŞLENMİŞ	DUMAN KURUMU	FULLERENLER, AKTİF KARBON ÜRETİMİ
	İNORGANİK	YAN ÜRÜN	POLİMETRİK NP	POLİETİLEN GLİKOL NP
			YANICI YAN ÜRÜNLER, OKSİTLER, TUZLAR	PLATİNYUM METALLERİ, TiO ₂ , SiO ₂ , Ag, Au
		İŞLENMİŞ	METALLER, ALÜMİNO SİLİKAT	Fe, Cu, Zn, METAL FOSFATLAR, SERAMİKLER

Metalik nanopartiküller ve üretim yöntemleri

Periyodik tabloda bulunan birçok elementten meydana gelmiş nanopartiküller bileşenlerine göre; metalik, yarı metalik, iyonik veya nadir olarak gaz fazında moleküler halde var olabilirler (Blackman & Binns, 2008). Metalik nanopartiküller, metal içeriğinin temelini temsil etmekle birlikte, TiO₂, Al₂O₃, ZnO ve MgO gibi metal oksitlerden de meydana gelebilirler. Çeşitli nanomateryaller içerisinde en fazla üretim ve kullanılma oranı metal oksit nanomalzemeler üzerinedir (Aitken *et al.* 2006). Fakat nanoboyutta olan okside olmuş

metallerin etkisinin standarttan büyük bir toksititeye sebep olabileceği ön görülmüştür (Chang *et al.* 2012). Bu tez kapsamında Ag metal nanopartikülleri kullanılacaktır.

Metalik nanoparçacıkların sentezinde çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Bunlar teknikler; elektrokimyasal sentez, hidrotermal sentez, ters misel/mikroemülsiyon, sonokimyasal çöktürme ve kimyasal indirgenme olarak sınıflandırılabilirler. Bunlar arasında elektrokimyasal sentez yönteminin temeli; katı yüzeyler üzerinde inorganik depozitler meydana getirme esasına dayanır. Bu teknikle, uzun zamandan beri periyodik cetvelin 3-5 ve 6. gruplarındaki elementler kullanılarak yarıiletkenler oluşturulmaktadır. Çözeltide çözünmüş halde bulunan metalin katot elektrotta indirgenmesi sonucunda metalik forma dönüşmesi veya elementel halde olan metalin anot elektrotta okside olması ve okside olan bu metalik iyonların da çözeltiye karışması söz konusudur. Diğer bir deyişle bu teknik, kaplamaya bir örnektir. Aşınmaya dayanıklılığı, çeşitli uygulamalar ve üründe fiziksel özelliklerin yüzeyde değiştirilmesi için uygulanmaktadır (Reetz & Helbig, 1994).

Hidrotermal sentezde tepkimesi gerçekleştirilen karışım, otoklav benzeri izole bir sistemin içinde suyun kaynama noktasına gelene kadar ısıtılır. Bu şekilde buharla yüksek basınç etkisi altına alınarak dar bir büyüklük dağılımına sahip, kontrol altına alınabilecek seviyede bileşimi olan toz nanopartiküller elde edilebilir (Tok *et al.* 2007).

Ters misel/mikroemülsiyon metodunda; yüksek basınç-sıcaklık etkisi altında özel ekipmanlara gerek duyulmadan bir veya birden fazla tepkime gerçekleştirilmesi sağlanabilir. Bu teknikte parçacığın kristal yapısı, şekli ve boyutu deneysel parametreler ile değiştirilebilir (Beykaya & Çağlar, 2016). Mikroemülsiyon sistemleri içinde; organik faz-su ara yüzeyinin yüzey aktif maddeler aracılığı ile kararlı hale gelmesi sonucu nano boyutta su küreleri elde edilir. Nano tanecik oluşturulmasında su küreleri, oldukça önemli mikro ajanlardır. Madde ve su oranına bağlı ters misel ve mikroemülsiyon sistemler oluşturulur. Oluşturulan nanotaneciklerin boyutu, oluşan bu su kürelerinin büyüklüğü ile farklılık gösterebilir (Petit *et al.* 1994; Thakur *et al.* 2009).

Sonokimyasal olarak gerçekleşen tepkimeler yüksek enerjili olup, moleküler seviyede birleşimi bulundurmayan, sıvı içindeki kimyasalların ultrasonik etki aracılığı ile partiküller şeklinde çökme, büyüme ve şekillenmesi ile gelişerek nano yapıların elde edildiği bir yöntemdir (Günay & Leblebici, 2021).

Kimyasal indirgenme tekniğinin temeli, ortamda indirgen bir reaktif madde ile metal iyonlarının indirgenmesi sonucunda nanopartiküllerin oluşturulmasına dayanır. Bu teknikte indirgeme işlemi sulu veya organik çözücülü ortamlarda gerçekleştirilebilir (Devaux *et al.* 1993; Sevim, 2010).

Gümüş nanopartiküller

Gümüş (Ag) nanopartiküller çok eskiden beri yanıkların ve yaraların tedavisinin yanı sıra birçok farklı bakteriyel enfeksiyonların iyileştirilmesinde kullanılmaktadır. Ag'nin bu etkisi 19.yy'da klinik olarak fark edilmiştir. Antibiyotiklerin sağlık alanında kullanımının artmasından sonra gümüş bileşiklerinin kullanımı oldukça azalmıştır (Samanta *et al.* 2010). Ag nanopartiküllerin, antibiyotiklere dirençli etki gösteren patojenik bakterilere karşı kullanılması da gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda Ag nanopartiküller nanolosyon, nanojel ve gümüş temelli giysilere varana kadar farklı medikal uygulamalarda yer almaktadır.

Ag nanopartiküllerin E.coli bakterileri başta olmak üzere 16 bakteri türü üzerinde etkisi bulunmaktadır. Nanopartiküllerin yüzey alanının büyüklüğünden kaynaklı bakteri ve mantarlar üzerindeki öldürücü faktörü çok fazladır. Ag nanopartiküller, mikrobiyal DNA'lara bağlanabilir, böylece DNA eşlenmesini ve çoğalmasını önler. Bu durumda bakterinin metabolik enzimlerinde yer alan tiyol gruplarıyla etkileşime girip onları etkisiz kılarak inaktif yaparlar. Ag nanopartiküller; yanık iyileştirme gibi sağlık bakım ürünlerinde, su arıtma mekanizmalarında ve medikal makinelerin uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Günümüzde HIV-I virüsü ile yakın boyutta etkileşime girdiği belirlenmiştir (Thomas *et al.* 2007). Bazı metal tuzu çözeltileri, kuarterner amonyum tuzları ve antibiyotikler gibi antibakteriyel olarak kullanılan bazı ürünler toksik etki gösterebilmektedir. Bununla birlikte Ag'nin toksik etkisi bulunmamaktadır. Biyoteknoloji, kimya, gıda, tıp ve tekstil bilimi gibi alanlarda Ag kullanımı gittikçe fazlaşmaktadır (Jeong *et al.* 2005).

Nanokompozitler

Kompozit yapılar havacılık ve uzay, inşaat, spor medikal gibi birçok alanda farklı amaçlarla üretilmiş çok fraksiyonlu ve üstün özellikleri bulunan maddelerdir. Kompozitler çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklerdeki malzemelerin bir araya getirilmesi ile oluşturulmaktadır.

Nanoteknolojideki gelişmelerin son zamanlarda ilerlemesini takiben nano malzemelerin bahsedildiği gibi birçok alanda kullanımı da artmıştır. Özellikle sağlık çalışmalarında kanser tedavisinde ve damar içerisi kontrollü ilaç salınım uygulamalarında nanoboyutlu malzemeler kullanılmaktadır. Bu gelişmeler doğrultusunda farklı işlevlere sahip nanoyapılar gerekmektedir. Bu eksikliği gidermek için hibrit nano yapılar yani nanokompozitler oluşturulup farklı alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. En az iki farklı bileşenin birleşmesi ile birden çok farklı özellikler kazanan nano ölçekteki malzemeler nanokompozitler olarak tanımlanır (He *et al.* 2015).

Nanokompozitler elektrik, optik, mikro elektronik, sağlık uygulamaları, biyomedikal ve biyoteknoloji uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Lee *et al.* 2013). Hibrit nano yapılar mikrofon, dambıl, diş fırçası ve çiçek şekillerine benzer olarak sentezlenmektedir (Yu *et al.* 2005). Örnek olarak; protein ve bakır(II) iyonları ile nanoçiçek benzeri sentezlenmiş hibrit nanoçiçek yapının, proteinin tek başına sergilediği enzimatik aktiviteden çok daha fazla enzimatik aktivite sergilediği çalışmalarda kanıtlamıştır (Ge *et al.* 2012).

Bakır Bizmutat

Spinel fazlı ikili metal oksitler, AB_2O_4 genel formülüne sahiptirler ve kimyasal bileşimleri nedeniyle oldukça fazla ilgi çekmeye başlamışlardır. AB_2O_4 formülünde A ve B katyonlarının değerliklerinin katyonik paylaşımı, spinel metal oksitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olan oksidasyon durumlarını değiştirebilir. Spinel, yapılandırılmış metal oksitler arasında özellikle bakır bizmutat ($CuBi_2O_4$), dar bant aralığı, uygun bant pozisyonları ve düşük maliyet gibi istisnai karakteristik özellikleri nedeniyle ön plana çıkmaktadır. $CuBi_2O_4$, daha az toksik olan ve toprakta bol miktarda bulunan Cu, Bi ve O elementlerini içerir (Kaleeswarran *et al.* 2022). $CuBi_2O_4$ 'ün yapısında Cu iyonları, c eksenı boyunca üst üste istiflenmiş kare düzlemsel birimler (CuO_4) oluşturmak için O anyonları ile koordine edilir (Yuvaraj *et al.* 2016). Üçlü bileşik $CuBi_2O_4$, çok ilginç elektriksel ve antiferromanyetik özelliklerle ilişkili, bozulmuş trigonal BiO_6 polihedraya bağlı kare düzlemsel CuO_4 grup yığınları ile alışılmadık bir kristal yapıya sahiptir (Duployer *et al.* 2020).

$CuBi_2O_4$, fotoelektrokimyasal uygulamalarda fotokatot olarak kullanılabilen p-tipi bir yarı iletkenidir. Son yıllarda $CuBi_2O_4$, fotokatalizör, fotoelektrokimya ve sudan hidrojen üretimi için umut verici bir malzeme olarak tanımlanmıştır. Bununla birlikte, $CuBi_2O_4$ zayıf yük taşıyıcı hareketliliği sağlar ve bunu geliştirmek için çok sayıda deney yapılmıştır. İstenmeyen taşıyıcı kullanımının zorluklarını gidermek için nanoboyutlu yapılar, harici katkılama ve hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) katalizör modifikasyonu dahil olmak üzere birçok strateji uygulanmıştır (Li *et al.* 2020). Örneğin, Xu ve diğerleri fotoakım yoğunluğunu $0,21 \text{ mA/cm}^2$ 'den $0,41 \text{ mA/cm}^2$ 'ye etkili bir şekilde yükselttikleri gözenekli bir $CuBi_2O_4$ nanoyapısı tasarladılar (Xu *et al.* 2018). Kang ve grubu tarafından yapılan çalışmada ise, elektrodpozisyonla hazırlanan Ag katkılı $CuBi_2O_4$ ince filmi, yalnızca gelişmiş bir fotoakım göstermekle kalmamış, aynı zamanda reaksiyon koşulu altında anodik fotokorozyona karşı da büyük bir yetenek sergilemiştir (D. Kang *et al.* 2016).

Şimdiye kadar bildirilen $CuBi_2O_4$ ince filmleri, esas olarak elektrodpozisyon (Cao *et al.* 2016; D. Kang *et al.* 2016), hidrotermal sentez (Sharma *et al.* 2016), sol jel yöntemi (J.

Zhang & Jiang, 2015), radyo frekans magnetron püskürtme (Duployer *et al.* 2020) veya sprey piroliz (F. Wang *et al.* 2017) teknikleri kullanılarak sentezlenmiştir. Bunlar arasında elektrokimyasal depozisyon tekniği, film kalınlığının uygulanan depozisyon potansiyeli ve depozisyon süresinin iyi bir şekilde kontrol edilmesi ile değiştirilebildiği ve homojen oksit ince filmler sağlayabilen basit, uygulanabilir ve çevre dostu bir tekniktir. Elektrokimyasal depozisyon parametrelerini kolayca kontrol ederek, sentezlenen filmlerin özellikleri çeşitli uygulamalar için optimize edilebilir. Bununla birlikte kristal yapılı spinel metal oksit bir malzeme elde etmek için elektrodpozisyon sonrasında genellikle termal tavlama işlemi yapılmaktadır. Kararlı oksitler söz konusu olduğunda, bu termal tavlama, vakum, nötr gaz veya karmaşık atmosfer altındaki termal tavlama dan daha ucuz olan, havada gerçekleştirilen basit ve geleneksel bir tavlama işlemidir.

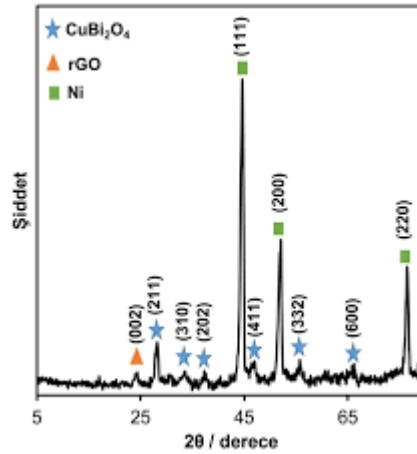
Elektrokimyasal sensörlerde 2D karbon malzemelerin kullanımı, özellikle yüksek elektrik iletkenliği, olağanüstü esneklik ve yüksek özgül yüzey alanı sayesinde gün geçtikçe artmaktadır. 2D karbonlu malzemeler arasında grafen, basit biyoişlevselleştirme özellikleri, çok sayıda aktif bölge oranı ve π - π konjuge düzenlemesi nedeniyle dikkat çekmektedir. Dolayısıyla, grafenin CuBi_2O_4 ile birleşmesi, iki bileşenin sinerjik etkilerini sağlayabilir ve hızlı bir elektron transfer hızıyla redoks reaksiyonunu etkileyerek zenginleştirilmiş bir performans gösterebilir. CuBi_2O_4 ve grafen bileşenleri arasındaki sinerjik arayüzler, aktivasyonu artırarak ve yüzey elektronik yapısının yanı sıra enerji seviyesini değiştirerek elektrokatalitik aktiviteyi artırabilir. Sinerjistik kombinasyon, nanokompozitler için yüksek elektrokimyasal aktivite elde etmede hayati bir rol oynamaktadır (Kaleeswaran *et al.* 2022).

Bu tez kapsamında kalem ucu elektrot yüzeyinde tek basamaklı elektrokimyasal yöntem uygulanarak CuBi_2O_4 -rGO nanokompozitleri sentezlenmiş ve daha sonra bu nanoyapılar Ag nanopartikül ile dekore edilmiştir. $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO nanoyapıların üretilmesi, karakterize edilmesi ve nitritin amperometrik tayininde kullanılması anabilim dalının belirlediği öncelikli alanlar içerisinde yer almaktadır. Bu amaçla, basit ve laboratuvar şartlarında kolayca uygulanabilmesinden kaynaklı elektrokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenecek metalik Ag nanopartikül dekore edilmiş nanokompozitler üretilebilecektir. Ek olarak; tez kapsamında hedeflenen çalışmalar, yeni nanokompozit tabanlı materyallerin sentezine ve bu materyallerin farklı elektrokatalizör uygulama alanlarında kullanımına yönelik yeni bilimsel çalışmalara da öncülük edebilecektir.

KURAMSAL TEMELLER

Son yıllarda, grafen temelli nanoyapılar, metal oksitler ve Ag nanopartikülleri içeren elektrot materyalleri ile gıda koruyucularda oldukça fazla miktarda kullanım alanı taşıyan nitritin tayinine yönelik pek çok araştırma yapılmıştır. Tezin bu bölümünde literatürdeki bazı mevcut çalışmalar hakkında bilgi verilecektir.

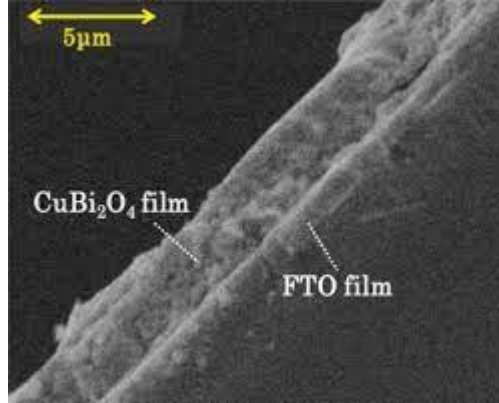
Literatürde CuBi_2O_4 sentezi için; döndürerek kaplama, elektrodepozisyon (Ensafi *et al.* 2015), birlikte çöktürme, hidrotermal sentez, solvotermal sentez, püskürtme, spreyl piroliz ve sol-jel gibi yöntemler kullanılmıştır. Elektrokimyasal yöntem yüksek sıcaklık ve basınç uygulamasına gerek kalmadan, ağır ve toksik kimyasallar içermeyen elektrolit ortamlarından doğrudan substrat yüzeyinde senteze imkan sağladığı için diğer tekniklere kıyasla oldukça avantajlıdır. Ek olarak Cu ve Bi biriktirme potansiyellerinin yakınlığı CuBi_2O_4 filmlerinin oluşumu için elektrokimyasal yöntemin seçilmesine izin vermektedir. Nikel köpük elektrot yüzeyinde elektrokimyasal teknik kullanılarak hazırlanan CuBi_2O_4 -rGO filmlerinin XRD spektrumu Şekil 14'te verilmiştir (Öztürk Doğan & Kurt Urhan, 2022).



Şekil 14. Elektrodepozisyon yöntemi ile üretilen CuBi_2O_4 -rGO filmlerinin XRD spektrumu

Hahn ve çalışma grubu tarafından flor katkılı kalay oksit (FTO) altlık yüzeyine metalik bakır (Cu) ve bizmutun (Bi) birlikte elektrokimyasal biriktirilmesi ve ardından ısıtıl işlem uygulanması ile CuBi_2O_4 filmleri üretilmiştir (Hahn *et al.* 2012). Ancak, yapılan çalışma FTO altlık yüzeyindeki CuBi_2O_4 filminin çok kırılkan olduğunu ve biriktirilen metallerin yükseltgenme sürecinin, filmlerin alt tabakalarla temasını zayıflatıldığını göstermiştir. Nakabayashi ve grubu ise CuBi_2O_4 yapılarını FTO elektrot yüzeyinde doğrudan elektrokimyasal olarak biriktirmiştir (Nakabayashi *et al.* 2014). Bu amaçla; bizmut nitrat,

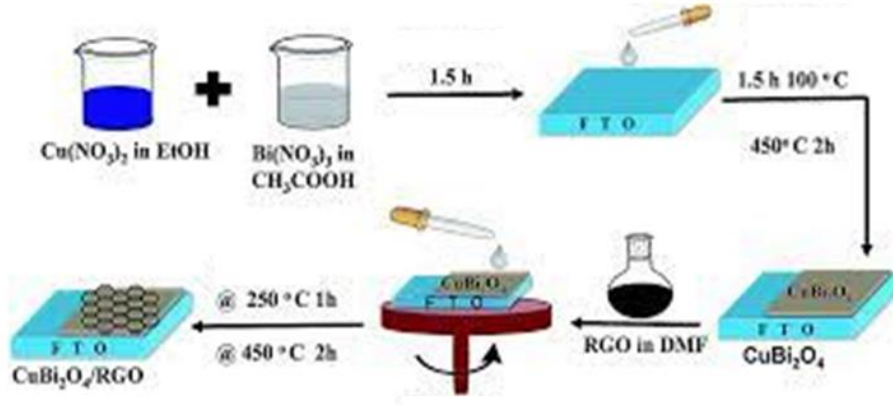
bakır sülfat, tartarik asit ve sodyum sülfatın çözünmesi ile çözelti hazırlanmış sonrasında çözeltinin pH'sı NaOH ile 13,0'e ayarlanmıştır. Bu karışım ortamında 65°C'de anodik bir potansiyel uygulanarak CuBi_2O_4 'ün elektrokimyasal depozisyonu gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal depozisyon sonrasında FTO altlık yüzeyinde biriktirilen filmin, oksit formuna dönüşmesini sağlamak amacıyla 500°C'de 4 saat süreyle hava atmosferinde ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan elektroda ait SEM görüntüsü Şekil 15'te gösterilmiştir.



Şekil 15. CuBi_2O_4 yapılarının FTO elektrot yüzeyinde birikimi

Son zamanlarda, grafen, GO ve rGO gibi grafen-temelli materyaller çok fazla araştırmacının ilgisini çekmiştir. Grafit tozunun güçlü yükseltgeyicilerle etkileştirilmesi sonucu elde edilen GO, kabaca grafenin oksitlenmiş formudur (Elbasuney *et al.* 2021). GO yapısının kimyasal, termal veya elektrokimyasal indirgemesi sonucunda rGO elde edilebilir. rGO; 2D nano yapısı, iyi mekanik mukavemeti, yüksek termal stabilitesi, biyouyumluluğu ve yüksek iletkenliğinden dolayı nanokompozit malzemelerin sentezinde temel bileşen olarak potansiyel bir adaydır (Chaudhary *et al.* 2021). rGO nanotabakaları kısmen oksijen içeren fonksiyonel grupları, yapısal kusur bölgeleri ve sp^2 hibritleşmiş karbon atomu (π - π) tabakaları vasıtasıyla metal/metal oksit moleküllerinin tutunması için fazla sayıda aktif alan sağlar. Nanokompozit yapılar oluşturulurken metal oksit yapılarının rGO ile birleştirilmesi, rGO'in metal oksitlere kıyasla daha yüksek iletkenliğe sahip olması nedeniyle metal oksitlerin elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunur.

Bir fotokatot olarak CuBi_2O_4 -rGO nanoyapılarını Shah ve grubu sentezlemiştir (Shah *et al.* 2019). FTO altlık yüzeyinde iki basamakta CuBi_2O_4 -rGO hazırlanmıştır. Birinci basamakta damlatma tekniği ile CuBi_2O_4 elde edilmiş, ikinci basamakta ise elektrodun yüzeyine döndürerek kaplama tekniği kullanılarak rGO kaplaması gerçekleştirilmiştir (Şekil 16).



Şekil 16. Fotokatot olarak CuBi_2O_4 -rGO nanoyapılarının sentezlenmesi

Son yıllarda rGO ve metal oksit içeren nanokompozitler, biyosensör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak da oldukça dikkat çekmiştir. Bu bağlamda, tez kapsamında herhangi bir şelatlaştırıcı ajan olmaksızın CuBi_2O_4 -rGO nanoyapılarının basit, ucuz ve kolay uygulanabilir bir teknik olan elektrokimyasal teknik kullanılarak sentezlenmesi amaçlanmıştır.

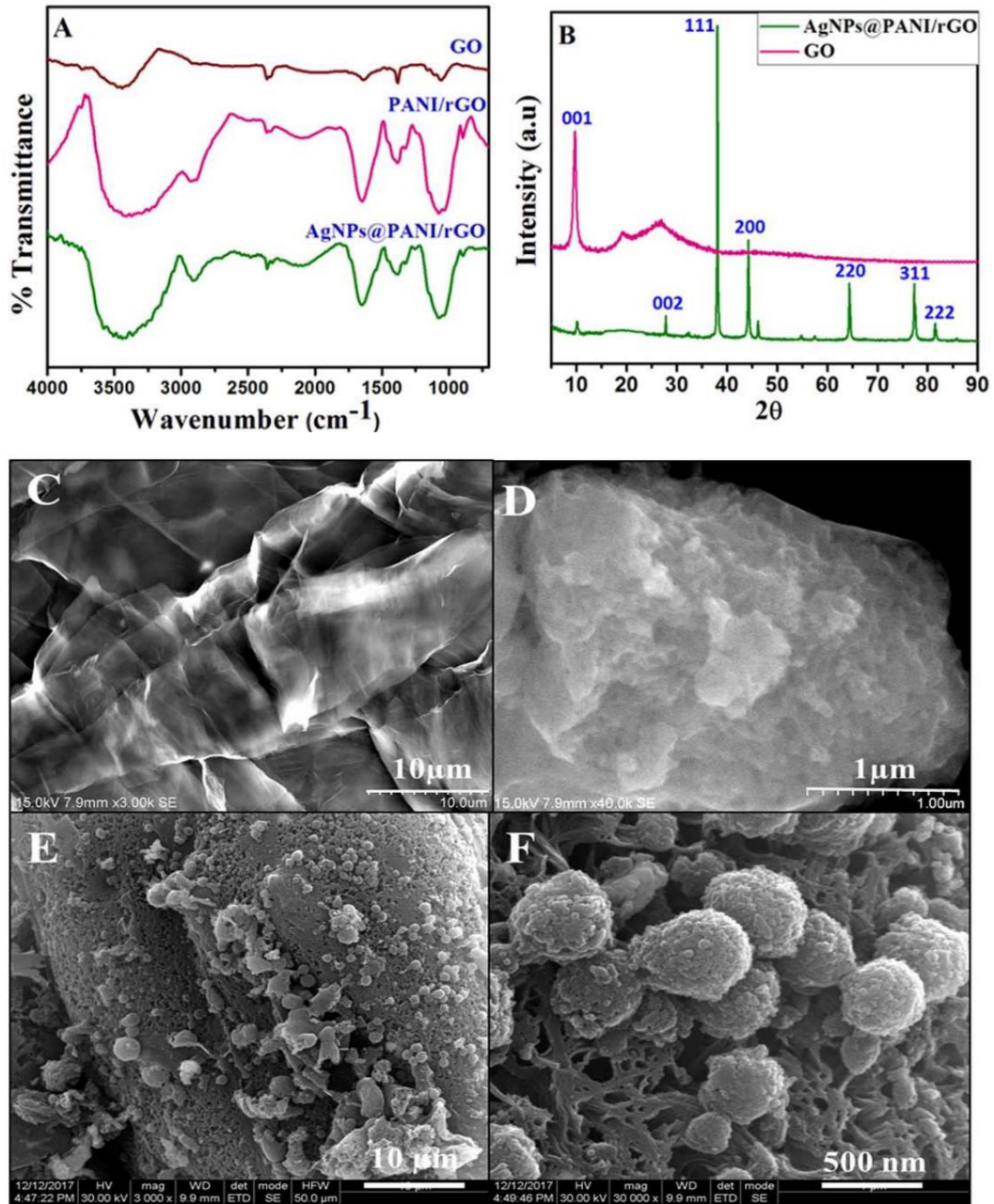
Tüm soy metal malzemeler arasında Ag nanopartiküller en ucuz olanıdır ve aynı zamanda mükemmel iletkenliğe sahiptirler. Bununla birlikte, Ag nanopartiküllerin tesadüfi aglomerasyonu, Ag nanopartiküllerin nano özelliklerinin azalmasına ve uygulamada katalitik performansın bozulmasına yol açmaktır. Ag nanopartiküllerin aktivitesini, stabilitesini ve maliyet etkinliğini geliştirmek için, nanopartikülleri çeşitli karbon malzemeler üzerinde immobilize etmek, yukarıdaki sorunları çözmek için etkili bir strateji olarak kabul edilir.

Nitrit bakteriyel büyümeyi önlediği için gıda teknolojisinde büyük öneme sahiptir. Bununla birlikte gıdalarda bulunan nitritin yüksek toksisitesi kontrol edilmelidir. Çünkü etteki nitrit, aminoasitlerin bozunma ürünleri ile reaksiyona girer ve kanserojenik olarak bilinen nitrozaminleri oluşturur (Dağcı & Alanyalıoğlu, 2016). Etler genellikle nitrit eklenmeden kürlenmiş olarak etiketlenemezler. Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) ve Avrupa Komisyonu'nun gıda bilimsel komitesine göre kilogram başına 0,07 mg nitrit iyonu alımı vücut için sınır noktadır. Tükürükte nitratin indirgenmesi ile de meydana gelebilen nitrit, insan sağlığı açısından ciddi bir problem oluşturmaktadır. Hemoglobinin normal işleyişi olan kandaki oksijenin vücudun diğer bölgelerine taşınması olayını etkiler ve daha yüksek seviyelerde bulunan nitrit bebeklerde yaygın olarak görülebilen “mavi bebek sendromu” olan methemoglobinemiye yol açabilir. Tedavi edilmediği zaman ciddi beyin hasarına neden olabilir ve sonunda oksijen eksikliğine bağlı olarak ölümle sonuçlanabilir. Bundan dolayı, nitritler ve nitratlar gibi düşük seviyelerdeki kirleticilerin tespit edilmesi ve uzaklaştırılması için kolay ama etkili yöntemlere büyük bir talep vardır. Amperometri, doğrusal tarama

voltametrisi ve diferansiyel puls voltametrisi gibi elektrokimyasal teknikler, elektrokimyasal algılama için oldukça hassas, seçici, uygulanabilir ve kolay yöntemler olarak görülebirlirler. Çevre dostu ve ekonomik olan elektrokimyasal nitrit saptama yöntemleri, pahalı ve zaman alan kromatografi, spektrofotometri, kemilüminesans, spektrofotometri ve akış enjeksiyon analizi gibi farklı yöntemler arasında üstün performans gösterir. Elektrokimyasal uygulamalar için son zamanlarda nanoyapılı elektrot materyalleri yüksek yüzey alanlarından dolayı daha çok seçilmektedirler. Bu nanomalzemeler arasında p-tipi bir yarıiletken olan CuBi_2O_4 ; fotokatalizörler, sensörler ve elektrokimyasal bazlı kapasitörler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilen yenilikçi ve ucuz bir malzemedir. CuBi_2O_4 'ün mükemmel bir elektrokatalitik aktivite sergilemesi tahmin edilse de, biyolojik olarak aktif bileşiklere yönelik CuBi_2O_4 temelli sensör malzemelerinin üretimi üzerine sınırlı çalışmaların rapor edildiğinin altını çizmek gerekir.

İndirgenmiş grafen oksit (rGO) ise yüksek yüzey alanı ve elektriksel iletkenliği sayesinde elektrokimyasal uygulamalarda oldukça geniş uygulama alanı bulmuştur. rGO, 2D katmanlı yapının kenar ve bazal düzlemlerinde grafene benzer şekilde hidroksil, karbonil ve karboksilat gibi oksijen fonksiyonel gruplarıyla süslenmiştir. Literatürde rGO temelli kompozitler biyoaktif materyallerin algılanması için yaygın olarak kullanılmasına rağmen; elektrokimyasal tayin limitleri hala düşük kalmaktadır. rGO-metal oksit kompozitler; rGO tabakaları ile metal oksit yapıları arasında meydana gelen sinerjik etki sayesinde elektrokimyasal algılamalarda daha yüksek aktivite sergilerler.

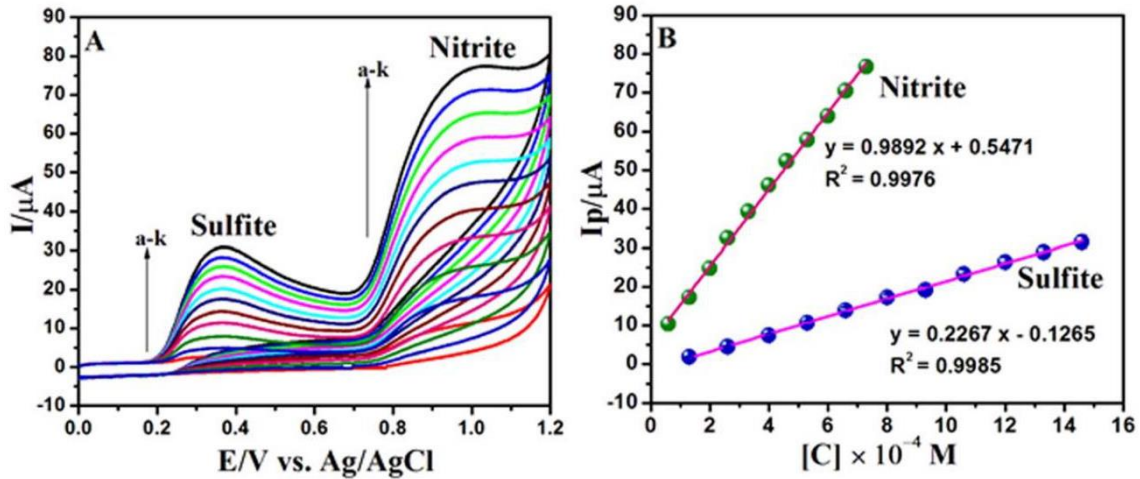
Kaladevi ve grubu AgNPs@PANI/rGO nanokompozitinin sentezi, karakterizasyonu ve su kaynaklarında bulunan sülfid ve nitritin eş zamanlı olarak tespiti için sensör uygulaması üzerine kapsamlı bir araştırma yapmışlardır (Kaladevi *et al.* 2020). Yapılan çalışmada; polianilin/indirgenmiş grafen oksit (PANI/rGO) nanokompozit üzerine iyi dağılmış, tek düze boyutta modifiye edilmiş gümüş nanopartiküller, harici bir oksitleyici ajanın yokluğunda bifazik yöntemle hazırlanmıştır. Sentezlenen nanokompozit yapılar çeşitli yöntemler ile karakterize edilmiştir (Şekil 17).



Şekil 17. (A)GO, PANI/rGO ve AgNPs@PANI/rGO nanokompoziti için FT-IR spektrumları. (B)GO ve AgNPs@PANI/rGO nanokompozitine ait XRD spektrumları. (C) GO (D) PANI/rGO, (E) ve (F) AgNPs@PANI/rGO nanokompozitinin FE-SEM görüntüleri

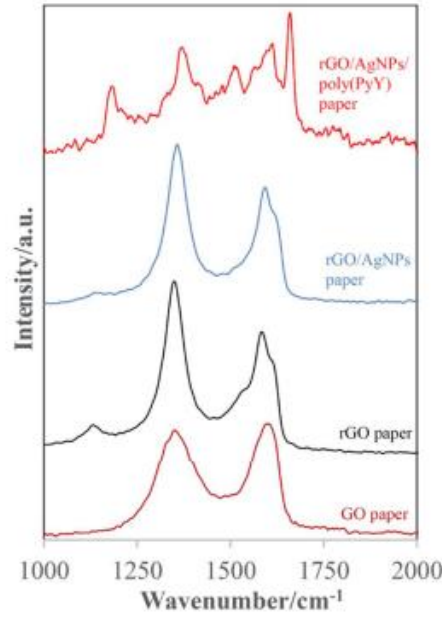
Şekil 17.a’da verilen FT-IR spektrumunda grafen katmanının kenarlarında bulunan C-O (1248 cm⁻¹) ve alkoksi C-O (1054 cm⁻¹) pikleri belirlenmiştir. Ayrıca, nanokompozit oluşumundan sonra 3452 cm⁻¹’deki pik yoğunluğunda bir azalma görülmüştür ve bu da GO yapısındaki oksijen içeren grupların azalmasını doğrulamıştır. Şekil 17.b’ de sunulduğu gibi XRD spektrumu AgNPs@PANI/rGO nanokompozitinin kristal yapısını ortaya sergilemektedir. AgNPs@PANI/rGO nanokompozitinin morfolojik yapısı FE-SEM çalışmaları sayesinde araştırılmıştır (Şekil 17.c). GO için önemli sayıda kırışıklık ve katlanma kaydedilmiştir ve top şeklindeki bir polimer granül olan PANI, grafen levhaların yüzeyine

güçlü bir şekilde bağlanmıştır (Şekil 17.d). Ag nanoparçacıklarının, grafen levhalar üzerine kaplanmış lifli polianalinin üzerine sıkı bir şekilde bağlanması Şekil 17.e ve 17.f'de açıkça gösterilmiştir. Sülfid ve nitritin eş zamanlı tayini için ise; AgNPs@PANI/rGO/GCE'nin 0,1 M pH'sı 7,0 olan fosfat tamponu içindeki elektrokimyasal davranışını incelemek için 50 mV s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir. Şekil 18.a'da gösterildiği gibi, sülfid (1,3 ile 14,6x10⁻⁴ M) ve nitrit (0,6 ile 7,3x10⁻⁴ M) konsantrasyonu artarken tepe akımları da yavaşça artmıştır. Her iki malzemede de konsantrasyon ile akım arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmiştir (Şekil 18.b). Sülfid ve nitrit için sırasıyla oksidasyon potansiyelleri +0,36 V ve +0,91 V (Ag/AgCl'e karşı) olarak belirlenmiş olup, 550 mV'luk potansiyel ayrımı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, sülfid ve nitrit arasında iyi ayrılmış tepe noktası potansiyelinin elde edildiğini ve daha yüksek hassasiyetle sülfid ve nitritin eş zamanlı tayini için AgNPs@PANI/rGO/GCE elektrodun kullanılabileceğini ifade etmiştir.



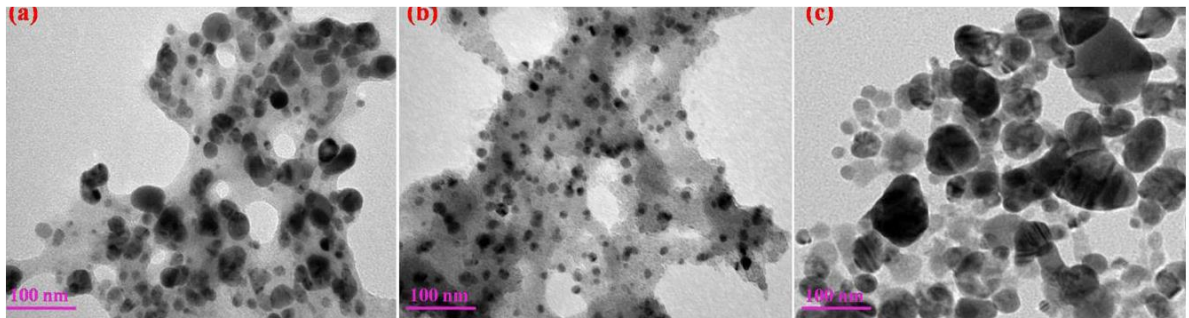
Şekil 18. 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,0) içerisinde farklı sülfid ve nitrit konsantrasyonlarında AgNPs@PANI/rGO'nun döngüsel voltamogramları (a) ve konsantrasyon-pik akımı grafikleri (b)

Dağcı ve Alanyalıoğlu tarafından rGO/AgNPs/polipironin Y (rGO/AgNPs/poly(PyY)) hibrit kağıt elektrotlar hazırlanmış ve nitritin elektrooksidasyon davranışı incelenmiştir (Dağcı & Alanyalıoğlu, 2016). Vakum filtrasyonu ve elektropolimerizasyon aşamaları kullanılarak hazırlanan rGO/AgNPs/poly(PyY) elektrotlardaki karbon nanomalzemelerinin karakterizasyonu için Raman spektroskopisinden faydalanılmıştır (Şekil 19). Bu spektrumda grafenin kusur yoğunluğu ve kafes yapısı hakkında bilgi sağlayan pikler incelenmiştir. rGO/AgNPs/poly(PyY) kağıdının Raman spektrumunun tüm Raman spektrumlarından çok daha farklı olduğu ve bantların konumlarının daha yüksek enerji bölgesine kaydığı belirlenmiştir.

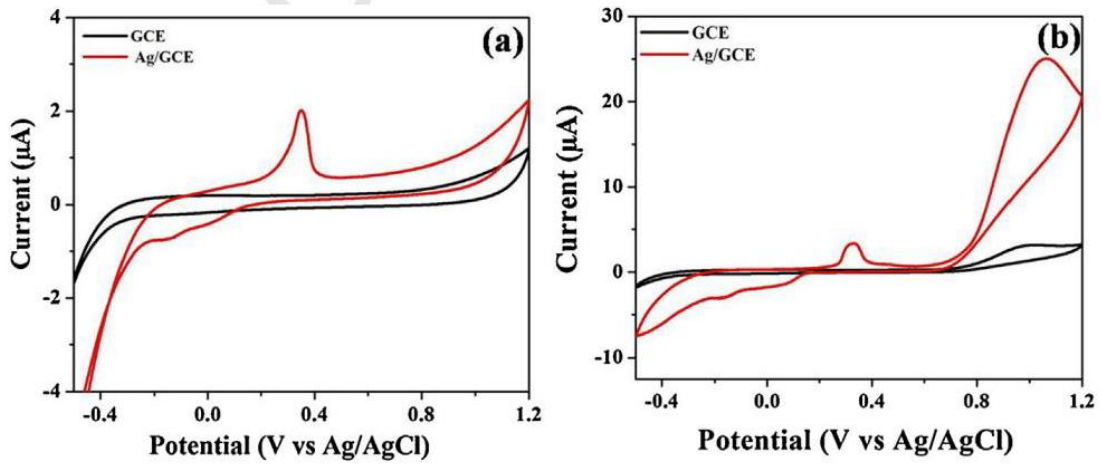


Şekil 19. GO, rGO, rGO/AgNPs ve rGO/AgNPs/poly(PyY) kağıtlarının Raman spektrumları

Ag nanoparçacıklarının hazırlanması için indirgeyici ve stabilize edici bir madde olarak Piper betle biyokütlesinden yararlanan kolay, tek kap ve çevresel olarak olumlu bir yöntemden yararlanılmıştır (Ramachandran *et al.* 2016). Kurutulmuş Piper betle yaprağı ekstraktından hazırlanan Ag nanoparçacıkları, benzersiz konfigürasyon ile yüzey merkezli kübik yapı sergiler. Üretilen Ag/GCE sensörü hızlı yanıt süresi (10s), yüksek hassasiyet ($1642,27 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$) ve $0,046 \mu\text{M}$ 'lik alt algılama limiti ile NO_2^- oksidasyonuna karşı olağanüstü elektrokatalitik aktiviteye sahiptir. Ayrıca, oluşturulan sensör, uzun vadeli kararlılık ve mükemmel anti-parazit özellikleri sayesinde elektrokimyasal sensörlerde biyo-aracılı nanokatalizörlerin kullanımına yeni boyutlar kazandırmıştır. Dahası sentezlenen Ag/GCE sensörünün 1 mM NO_2^- ($0,1 \text{ M pH}$ 'sı $7,2$ olan fosfat tamponu içerisinde) yokluğunda (Şekil 21.a) ve varlığında (Şekil 21.b) kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarında Ag'nin GCE elektrodun elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiği açıkça görülmüştür.

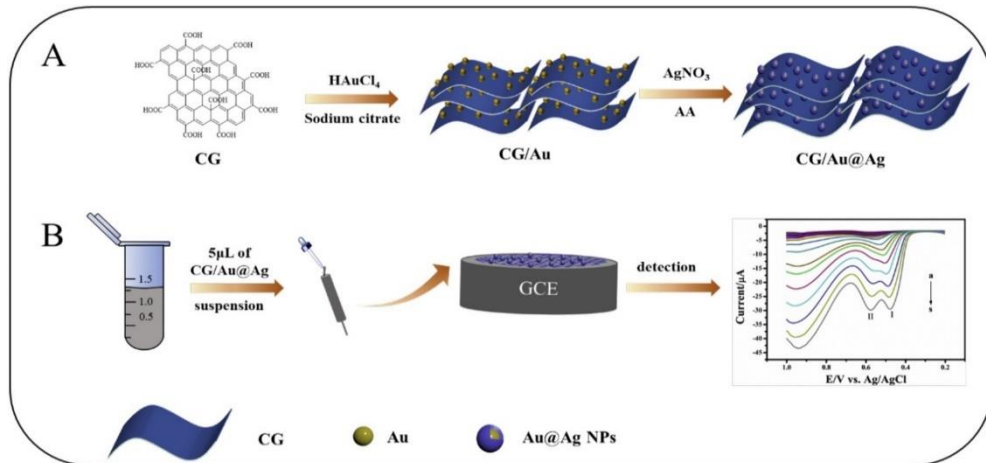


Şekil 20. (a)Taze P.betle yaprağı ekstraktının, (b) kurutulmuş P. betle yaprağı ekstraktının ve (c) kurutulmuş P.betle yaprağı toz aracılı Ag nanopartiküllerinin TEM görüntüleri

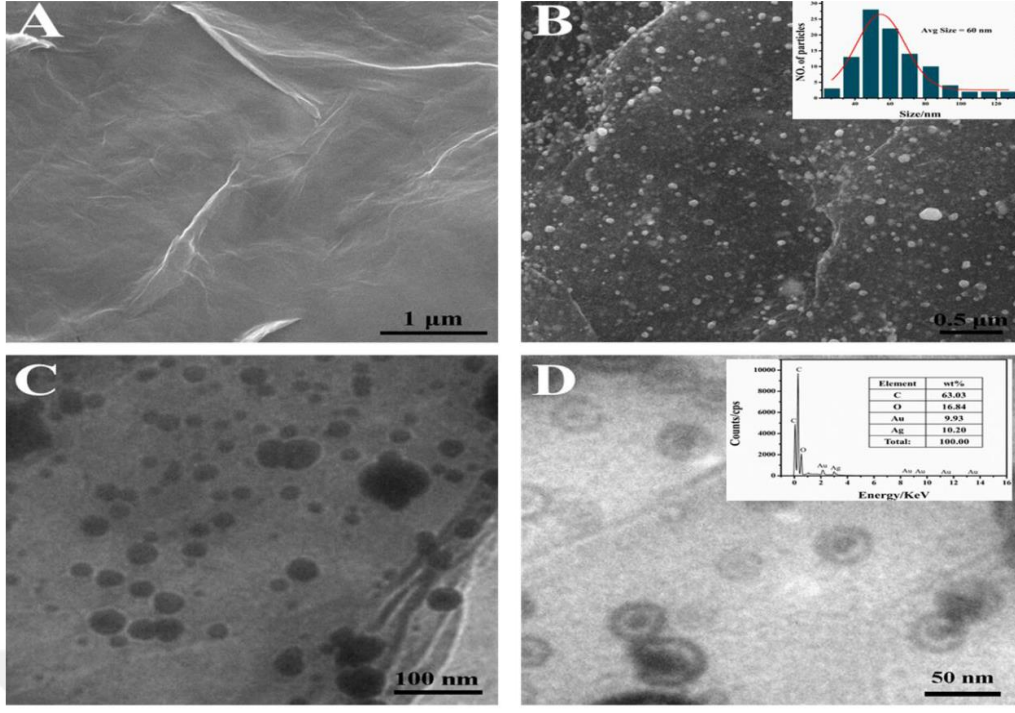


Şekil 21. 1 mM NO_2^- yokluğunda (a) ve varlığında (b) kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar

Nitrit ve iyodürün eş zamanlı elektrokimyasal tayini için karboksillenmiş grafen (CG) üzerinde biriken çekirdek-kabuk Au@Ag nanoparçacıklarına dayalı yeni bir elektrokimyasal sensör Bao ve çalışma arkadaşları tarafından inşa edildi (Bao *et al.* 2021). CG/Au@Ag nanokompoziti, iki aşamalı basit kimyasal indirgenme yöntemiyle hazırlanmış olup deneysel prosedür Şekil 22’de özetlenmiştir. Au@Ag nanoparçacıklarının elektrokatalitik aktif merkez oluşturmak üzere CG yüzeyine dağıldığı Şekil 23’te sunulan TEM görüntülerinde açıkça görülmüştür. Au@Ag nanoparçacıkları ve CG arasında ortaya çıkan güçlü sinerjik etki, nanoparçacıkların iletkenliğinin iyileştirilmesine katkı sağlamasının yanı sıra esnek sensör uygulamasında önemli bir elektrokatalitik performans da sağlar. CG/Au@Ag modifiye elektrot NO_2^- tayininde 2,5-1250 μM ’lık geniş bir doğrusal konsantrasyon aralığı ile 0,15 μM ’lık düşük tayin limiti sergilemiştir. Aynı zamanda sentezlenen sensör, çeşitli girişim yapabilen maddelere karşı iyi bir anti-parazit özelliği göstermiştir. Son olarak, algılama deneyleri CG/Au@Ag elektrodunun gerçek numunelerde NO_2^- ve I^- ’ün eş zamanlı olarak belirlenmesi için başarıyla uygulanabilir olduğunu ve pratik elektrokimyasal uygulamayı genişletmeyi vaat etmiştir.



Şekil 22. CG/Au@Ag nanokompoziti sentezinin şematik gösterimi



Şekil 23. (A) CG ve (B) CG/Au@Ag'nin SEM görüntüleri. (C), (D) CG/Au@Ag'nin farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri (B) ve (D). İç resimler: Au@Ag parçacık boyutu dağılımının çubuk grafiği ve CG/Au@Ag'nin EDS analizi

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyaller

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.

Elektrotlar

Elektrokimyasal sistemlerin temeli iki tür hücre sisteminden gelmektedir bunlar; galvanik ve elektrolitik hücre sistemleridir. Elektrolitik hücrelerin esası dışarıdan bir kaynak kullanılarak elektrik almak ve enerji harcamak iken galvanik hücreler elektrik enerjisi üretme amacı ile kullanılır. Yukarıda bahsedilen iki hücre türü de analitik kimya uygulamalarında kullanılabilir. Aynı zamanda galvanik hücre elektrokimyasal deney şartlarının değiştirilmesiyle elektrolitik hücreye dönüştürülebilir.

Elektrokimyasal hücreler sistemde kullanılan elektrot sayısı bakımından iki elektrotlu ve üç elektrotlu hücreler olmak üzere ikiye ayrılırlar. İki elektrotlu hücreler için; *i*-elektrot potansiyelinin zaman içinde değişmesi, *ii*- indirgenme ve yükseltgenme potansiyel değerlerinin tam belirlenememesi ve *iii*-potansiyel kontrollü elektroliz yapılamaması bu hücre sisteminin elektrokimyasal çalışmalarda kullanımını sınırlamaktadır. Üç elektrotlu sistemler iki elektrotlu hücrelerin içerdiği dezavantajlardan kaynaklı daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Üç elektrotlu sistemde bulunan elektrotlar; çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottur. Sistem de bulunan üç elektrot içeriğinde elektroaktif madde ve destekleyici elektrolit bulunduran hücre içerisine birbirine temasta bulunmayacak şekilde yerleştirilir. Hücrede referans elektrot kullanılarak karşıt elektrot ve çalışma elektrodu arasına potansiyel fark uygulanarak çalışma elektrodunun potansiyeli belirlenir. Sistemden geçen akım x-y eksenleri boyunca potansiyel değişimine bağlı olarak kaydedilir. Sulu çözelti içerisinde inert elektrotlar ile potansiyel değiştirildiğinde katot elektrodunda hidrojen çıkış reaksiyonuna, anot elektrotta ise oksijen çıkış reaksiyonuna kadar ulaşabilir. Çalışma elektrodunun yüzeyinde oluşan gaz ile birlikte kirlilikler elektrot yüzeyinden uzaklaştırılabilir.

Grafitin metalik ve metalik olmayan özellikleri olduğundan elektrot malzemesi olarak işlevselliği artırdığından grafit daha çok tercih edilmektedir. Dünya da bulunan grafit

rezervinin sadece %4'ü, reçine (inorganik) veya organik bir yapı ile (kil, selüloz vb.) ince grafit tozundan oluşmuş kalemelerin üretiminde kullanılır. Kurşun kalemde bulunan grafit uçları, grafit (yaklaşık %65), kil (yaklaşık %35) içeren kompozit malzemelerdir. Avrupa Harf Ölçeğine göre baktığımızda, grafit kalemler en yumuşaktan(8B) en sert (9H) kadar sertlik veya siyahlık derecesini gösteren sayılar kullanılarak işaretlenmiştir. Burada H harfi sertliği, B harfi ise siyahlığı temsil etmektedir. Hangi tipte olduğu içerdiği kil ve grafit miktarına göre değişmektedir. B-tipi uçlar daha fazla grafit içermektedir ve daha yumuşak yapıdadır. Daha sert H-tipi uçlar daha çok kil içerirken, HB tipi uçlar aynı miktarda kili ve grafiti yapısında bulundurmaktadır. Kurşun kalemin elektrot malzemesi olarak ilk kullanımı 1996'da sıyırma voltametrisi ile gerçekleşmiştir. Bir yıl sonrasında ise küçük numuneler üzerinde Cu, Cd ve Zn izlerinin potansiyometrik sıyırma tayinini gerçekleştirmek için kurşun kalem tabanlı elektrot kullanılmıştır. Büyük çaplı B-tipi kalem ucu elektrot (PGE)'lar, daha yüksek sinyaller üreten ve kantitatif analizlere daha uygun olan kolay elektron transferi gerçekleştirilebilirken, küçük H-tipi kalem uçları kalitatif araştırmalar için daha avantajlıdır. HB-2 grafit uçları, camı karbon elektroda (GCE) benzeyen elektron transfer oranlarına sahiptir. Bir analitin ve bir grafit kurşun kalem ucunun ortak bileşenleri arasında gerçekleşen etkileşimler nedeniyle, elektroaktif türlerin, aynı sertliğe sahip ancak farklı markalar tarafından üretilen grafit kalem uçları üzerinde farklı voltametrik davranışlar görünmesi mümkündür. Kalem grafit elektrotlar diğer karbon temelli elektrotlardan daha çok yönlüdür. Bu durumun gerekçesi ise kurşun kalem grafit elektrotlar diğer elektrotlara nazaran yüksek reaktivite, düşük maliyet, yüksek hassasiyet, düşük arka plan akımı, kolay hazırlık ve yüzey modifikasyonu gibi avantajlı birçok özellik barındırmasındandır. Ayrıca sp^2 hibrit karbon bulundurmasından dolayı, PGE iyi adsorpsiyon özellikleri ve yüksek iletkenlik göstermektedir. Pozitif potansiyellerde ön işlem uygulaması, PGE yüzeyini daha hidrofilik hale getirdiğinden dolayı adsorpsiyona daha yatkın hale gelir. Şekil 24'te tez kapsamındaki araştırmalarda kullanılan kalem ucu gösterilmektedir.



Şekil 24. Tez kapsamındaki araştırmalarda kullanılan kalem ucu elektrotlar

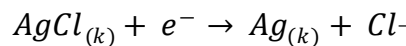
Üç elektrotlu hücre sistemlerinde çalışma elektrodunun potansiyelinin sabit bir değerde tutulmasını sağlamak amacıyla referans elektrotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Referans

elektrotlar; çözeltildeki bileşimin potansiyelini etkilemeyen aynı zamanda yarı hücre potansiyeli sabit ve belirli olan elektrotlardır. Dolayısıyla referans elektrotun kendisi reaksiyonda yer almaz. Referans elektrodun görevi, çalışma elektrodunun potansiyelini ölçmektir. Çalışma elektrodunun yüzeyinde gerçekleşen yükseltme ve indirgenme reaksiyonlarında ürünün gösterdiği potansiyelin net bir şekilde belirlenmesi için referans elektrot gereklidir. Ek olarak referans elektrodun kullanımında avantajlarda vardır. Bunlar; çözeltilen kaynağın potansiyel belirsizliğinin engellenmesi ve çözelti içindeki veya bağlantı kaynaklı oluşan potansiyel kaybının azaltılmasıdır.

Birçok farklı referans elektrot elektrokimya uygulamalarında kullanılacağı gibi; en çok kullanılan referans elektrotlardan biri, standart hidrojen elektrot (SHE)'tur. SHE' lar şimdiye kadar referans elektrot olarak görev yapmasının yanı sıra pH ölçümlerinde indikatör görevinde de kullanım alanı bulmuştur. SHE potansiyeli sıfır olarak sabit tutulmuş ve kullanılan diğer elektrotların potansiyelleri bu elektroda karşılık belirlenmiştir. Avantajları bulunduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Bazı yaygın dezavantajları; laboratuvar şartlarında hidrojen basıncının ayarlanmasında ve reaktif aktivitelerinin tam olarak hazırlanmasında yaşanan zorluklardır ve bu durumlar elektrodun laboratuvar uygulamasını kısıtlamaktadır. Referans elektrot olarak kullanılan standart hidrojen referans elektrodun yerine kullanılacak referans elektrodun bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar;

- Hazırlanması kolay olmalıdır.
- Ölçülen sıcaklıkla gerilim değişme katsayısı küçük olmalı
- Geriliminde zamanla değişme olmamalı
- Belirli akım aralığında tersinir özellik göstermelidir.

SHE'a alternatif olarak bu özellikleri barındıran referans elektrot olması amacı ile Hg veya Ag gibi bir metal, metalin az çözünen tuzu ile kaplanır ve tuzun anyonunu barındıran çözeltiliye batırılır. Laboratuvar şartlarında kolay bir şekilde hazırlanabilen bu elektrotlara gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot ve doygun kalomel referans elektrot (DKE) örnek verilebilir. Ag/AgCl elektrot elektrokimyasal çalışmalarda en yaygın kullanılan referans elektrot olarak karşımıza çıkmaktadır (Şekil 25). Bu elektroda ait yarı- hücre tepkimesi aşağıda bahsedildiği gibidir:



Ag/AgCl referans elektrodunun sahip olduğu elektrot potansiyeli ise,

$$E = E^0_{AgCl/Ag} - 0,059 \log a_{Cl^{-}}$$

Eşitliği ile hesaplanmaktadır. SHE'a göre Ag/AgCl referans elektrodunun ölçülen potansiyeli 25 °C sıcaklıkta 0,199 V'tur. CuBi₂O₄ ve CuBi₂O₄-rGO nanoyapılarının elektrokimyasal sentezinde ve CuBi₂O₄-rGO yüzeyinin Ag nanopartikülleri ile elektrokimyasal olarak dekore edilmesi çalışmalarında Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır.



Şekil 25. Ag/AgCl referans elektrodu

Elektrokimyasal hücrelerde devreyi tamamlamak için kullanılan ve karşıt tepkimelerin yüzeyinde gerçekleştiği elektrot ise karşıt elektrottur. Genellikle kullanılan Au ve Pt gibi inert metallerin yerine birçok farklı metal ve metal oksit yapılar da karşıt elektrot olarak kullanılabilir. Tez kapsamında gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmaların tamamında Pt telden hazırlanmış karşıt elektrot kullanılmıştır. Farklı şekillere sahip Pt karşıt elektrotlar Şekil 26'da gösterilmiştir.



Şekil 26. Farklı şekillerdeki Pt karşıt elektrotlar

Potansiyel kontrollü olan elektroliz yönteminde, referans elektrotun potansiyeli ve çalışma elektrodunun potansiyelinin birbirine karşı gösterdiği potansiyel belirli bir değerde sabit tutulur ve elektrodepozisyon da sürenin ayarlanması ile elektroaktif türlerin yüzeyde birikiminde istenilen kalınlıkta elektrokimyasal olarak depozit edilmeleri sağlanır.

Kimyasallar

Bu tez kapsamında CuBi_2O_4 -rGO nanoyapılarının elektrokimyasal sentezi, Ag metal nanopartikülleri ile dekorasyonu ve nitrit sensörü olarak kullanımı amacıyla yapılan çalışmalardaki kimyasalların listesi aşağıda verilmiştir.

- Bizmut (III) nitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)
- Bakır (II) nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)
- Nitrik asit (HNO_3)
- Grafen oksit (GO)
- Potasyum nitrat (KNO_3)
- Gümüş nitrat (AgNO_3)
- Sodyum nitrit (NaNO_2)
- Disodyum fosfat (Na_2HPO_4)
- Hidroklorik asit (HCl)
- Sodyum hidroksit (NaOH)
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Tavlama işlemi

CuBi_2O_4 ve CuBi_2O_4 -rGO nanoyapılarının elektrokimyasal sentezi için öncelikli olarak elektrot yüzeyinde hidroksit türleri meydana gelmekte, sonrasında ise oluşan metal hidroksit türlerinin ısıtılma maruz bırakılması ile metal oksit formuna dönüşüm sağlanmaktadır. Dolayısıyla ısıtılma uygulama yani tavlama işlemi metal oksit oluşumunda en önemli kısımlardan biridir. Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal teknik ile hazırlanan metal hidroksit yapılar ısıtıldığında hidroksit yapısından su molekülleri çıkışı gerçekleştirilerek metal okside dönüşüm olur. Sentezlenen materyal amorf yapıda ise kristal yapıya da dönüşebilir. Şekil 27’de laboratuvarımızda bulunan tavlama fırınının resmi verilmiştir. Tavlama fırınının kullanımı basit olup; cihazda fırının iç sıcaklığını görebileceğimiz göstergeler cihazın üzerinde yer almaktadır. Ayrıca tavlama işlemi esnasında cihazdan farklı gazlar da geçirilebilmektedir (N_2 , Ar, He veya O_2 gibi).

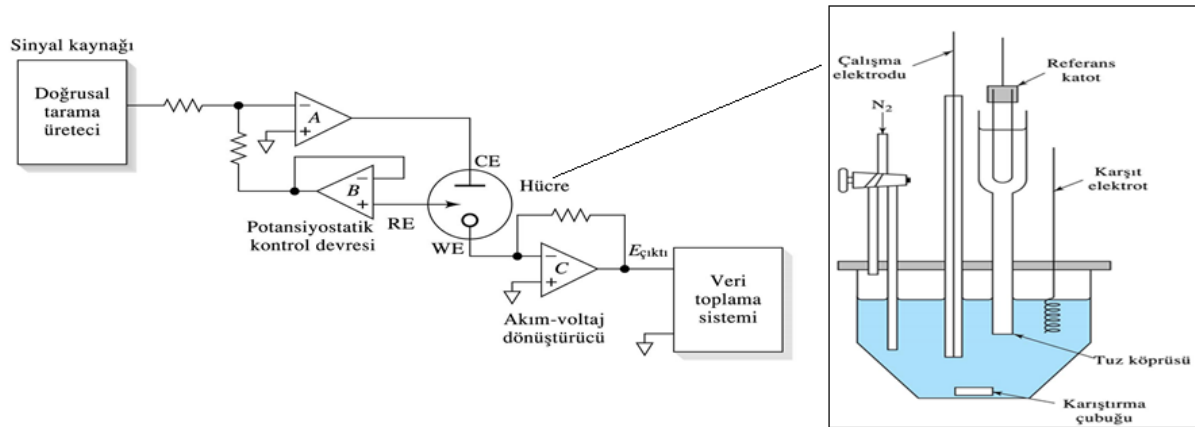


Şekil 27. Tavlama fırını resmi

Potansiyostat

Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektron transferi aracılığı ile kimyasal dönüşümlerin gerçekleştiği işlemlerdir. Elektrokimyasal reaksiyon düzeneği kurulmak için başlıca üç elektrotlu elektrokimyasal hücre, elektrotlar, çözücü, çözücüyü destekleyecek elektrolit ve elektrokimyasal tekniğe göre sinyal üretecek potansiyostat olmak üzere çeşitli araç ve gereçlere ihtiyaç duyulur.

Potansiyometre (potansiyostat), potansiyel ölçümünde kullanılan cihazdır. Potansiyostat karşıt, referans ve çalışma elektrodundan oluşan elektronik aygıttır ve referans ve çalışma elektrodu arasında oluşan voltaj farkını kıyaslar (Şekil 28). Potansiyostatta ayarlı direnç (reosta) hareket ettirilerek hedeflenmiş potansiyel alınır. Bir voltamogram, reosta hareket ettirilip çalışma ve referans elektrodu arasındaki potansiyele karşılık oluşan akımı kayıt ederek elde edilmektedir.



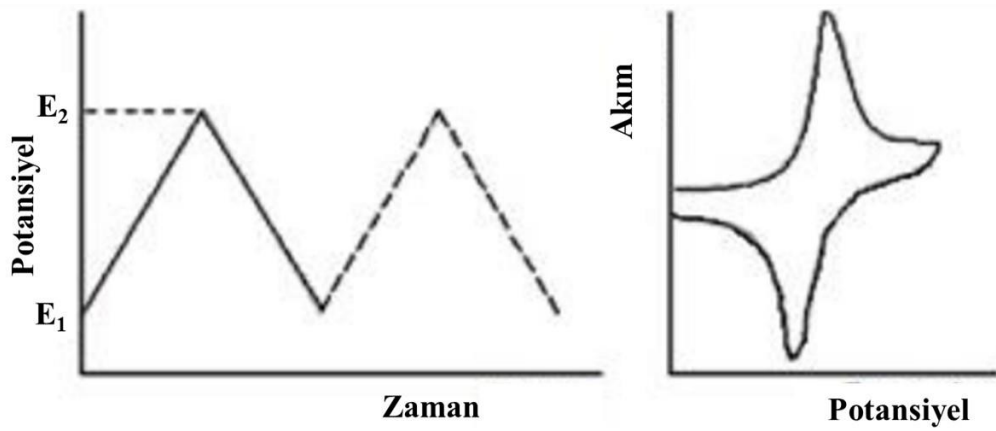
Şekil 28. Potansiyostat cihazının çalışma prensibi

Yöntem

Dönüşümlü voltametri

Klasik elektrokimyasal yöntemler içinde en bilineni polografi olmasına rağmen son zamanlarda uygulama kolaylığı ve ucuz olması gibi avantajlarından dolayı en büyük önceliği

dönüşümlü voltametri elde etmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV), önemli ve yaygın bir şekilde kullanılan elektroanalitik tekniktir. CV nicel analizde çok az kullanılmasına rağmen; yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının analizinde, reaksiyon ara maddelerinin belirlenmesinde, elektron taşınması ve sonrasında gerçekleşen kimyasal tepkimeler hakkında bilgi edinilmesinde ve elektrotlarda meydana gelen ürünlerin devam reaksiyonlarında geniş bir kapsamda uygulanabilirlik bulmuştur. Bundan dolayı voltametriye elektrokimyasal spektroskopisi de denilmektedir. CV’de, akım ölçülürken uygulanan potansiyel önce bir tarafa doğru sonra diğer tarafa doğru taranır (Şekil 29). Dönüşümlü voltamogramdaki karakteristik pikler, elektrot yüzeyinin yakınında difüzyon tabakasının oluşumundan kaynaklanır. Bir CV deneyi, bir tam döngü olabileceği gibi kısmi olarak bir veya birkaç döngü kullanılabilir.



Şekil 29. Dönüşümlü voltametri uyarma sinyali (a) ve kaydedilen dönüşümlü voltamogram (b)

CV tekniğinde tarama hızının değiştirilmesi en önemli avantajlarından biridir ve farklı tarama hızları kullanılarak elektrot yüzeyinde meydana gelen adsorbsiyon veya difüzyon olayları ile elektrotta oluşan ara ürünlerin kararlılıkları bilinebilir. Bununla beraber ileri yönde ve geri yönde tarama (yani anodik ve katodik potansiyel değişimi) yapıldığında elde edilen piklerden reaksiyon mekanizması anlaşılabilir ve ileri yöndeki pik kullanılarak kinetik değişimler hesaplanabilir. Ayrıca kaydedilen voltamogramların görünüşünden elektrot yüzeyinde gerçekleşen tepkimelerin dönüşümlü (tersinir), dönüşümsüz (tersinmez) veya yarı dönüşümlü (yarı tersinir) olup olmaması ile ilgili bilgi edinebiliriz.

X ışını kırınımı

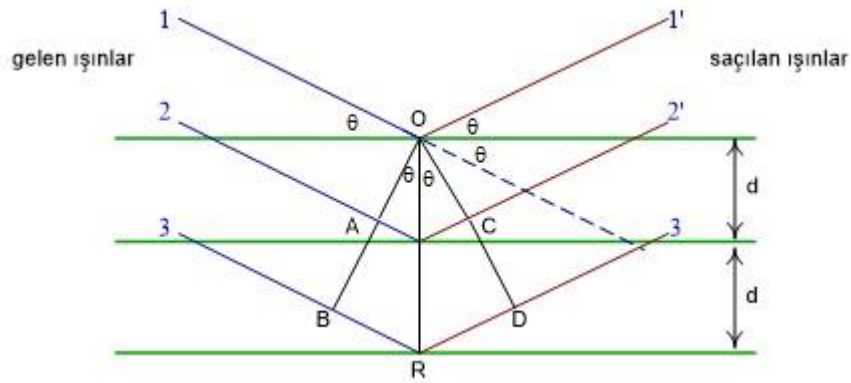
X ışını kırınımı (XRD) tekniği kullanılan materyallerin kimyasal yapısı ve amorf veya kristal olarak bulunması hakkında bilgi veren, kullanılan numuneye hiçbir zarar vermeyen ve analiz ekipmanında vakum gerektirmeyen bir metottur. XRD spektrumunda sabit dalga boyunda monokromatik x-ışını demeti kullanılır. X- ışını demeti sabit bir açı ile kristale gönderilirse ışın kristal tabakaları arasında belirli bir mesafe ilerler ve kristal düzleminden

koparken kırınıma uğrar. Monokromatik ışının elde edilmesi için farklı x-ışını kaynakları kullanılır. Bunlar; Ag (0.55941Å), Cu (1.540598 Å), Co (1.78897 Å), Fe (1.93604 Å) ve Cr (2.2897 Å).

X ışını demetinin kristal düzleminde devam etmesine bağlı olarak kristal katmanları arası mesafe Sir. W.L. Bragg tarafından 1922 yılında gerçekleştirilen Bragg kanunu ile hesaplanabilir. Bu kanun aşağıdaki eşitlik ile gösterilmektedir:

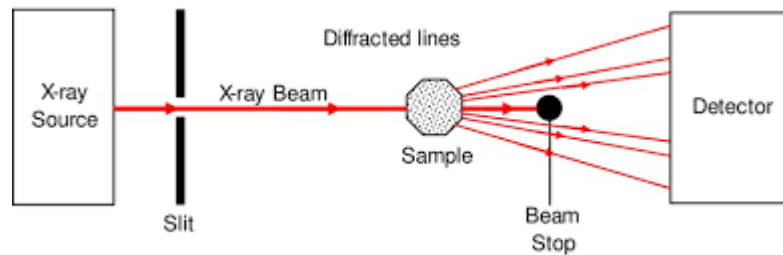
$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Bu eşitlikte; λ kullanılan x-ışınının dalga boyunu, n pozitif tam sayıyı, d tabakalar arası uzaklığı ve θ kırınım açısını ifade etmektedir. XRD tekniğinde θ açısı farklı değerlerde kullanılarak kırınıma uğramış ışınların açısal konumları her tabakada farklılık gösterir. X-ışınlarının kristal tabakalar arasında ilerlemesi Şekil 30'da gösterilmiştir. Farklı faz bileşenlerine sahip olan bir materyal kullanıldığında numuneye ait farklı kırınım desenleri elde edilebilir. X ışını kırınımı prensibi sayesinde incelenen malzeme hakkında çok fazla yapısal, fiziksel ve kimyasal bilgi sağlanabilir.



Şekil 30. X-ışınının kristal tabakaları arasında ilerlemesi

Şekil 31'de XRD cihazının parçaları gösterilmektedir. Bir XRD cihazının yapısında temel olarak; ilk olarak monokromatik x-ışını kaynağı sonrasında ışın demetinin kullanılan numuneye göre geliş açısını değiştirmek için kullanılan döner bir tabla, devamında elde edilen sinyalin algılanması için bir dedektör son olarak ise x-ışınını odaklamak ve monokromatik özelliklerinin iyileştirilmesi için konulmuş bir optik sistem bulunmaktadır.



Şekil 31. XRD cihazı içerisinde bulunan elemanlar

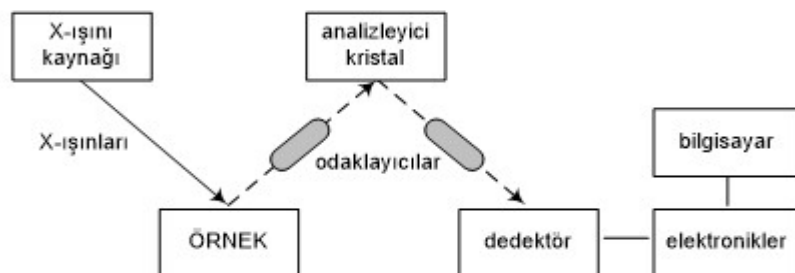
Günümüzde son yıllara göre nanoteknolojinin oldukça hayatımızda yer etmesi ile birlikte nanomateriyal karakterizasyonunda XRD kullanımı artmıştır. Özellikle sentezlenen metal oksit nanoyapıları üzerinde analiz yöntemi olarak XRD çok avantajlıdır. Tez kapsamında sentezlenen CuBi_2O_4 ve $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanoyapılarının kristal yapılarının incelenmesinde, farklı kompleks yapılarının farkının kırınım açısı ile ayrıştırılmasında ve $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanoyapılarının yüzeyinde dekore edilmiş Ag nanopartiküllerinin incelenmesinde XRD tekniği kullanılmıştır.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)'in başlangıcı Hertz tarafından 1887 yılında keşfedilen fotoelektrik etki temellerine dayanmaktadır. XPS esas olarak İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra analiz işlevinde kullanılmıştır. Günümüzde kullanılan XPS cihazını Siegbahn ve araştırma grubu geliştirmiş ve bu çalışmalardan dolayı 1981'de Nobel Fizik ödülü kazanmıştır. XPS yöntemi kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da isimlendirilmiştir. XPS tekniğinin uygulamaları arasında; polimerler, katalizörler, yarı iletkenler, korozyon olayları ve adhezyona varana kadar pek çok uygulama sayılabilir.

XPS yönteminde yüzey analizi gerçekleştirilirken numune vakum etkisi altında monokromatik x-ışınları etkisinde ışımaya maruz bırakılır ve bu sırada saçılan elektronların enerji değerleri ölçülür. Elektronların kinetik enerjisi her element için kendine özgü bir değerdedir. Katı fazlarda ortalama serbest elektron mesafesi kısa olduğu için, görüntülenen elektronlar yalnız en az birkaç atomik tabakadan kaynaklanır. Bu durum XPS'i kimyasal karakterizasyon teknikleri arasında öncelikli ve eşsiz bir yüzey duyarlı teknik yapar. Aynı zamanda XPS tekniği elementlerin enerjisi kullanılarak kalitatif analizi mümkün kılarken pik değerinin altında kalan yüzeyleri aracılığı ile de kantitatif analize imkan sağlar.

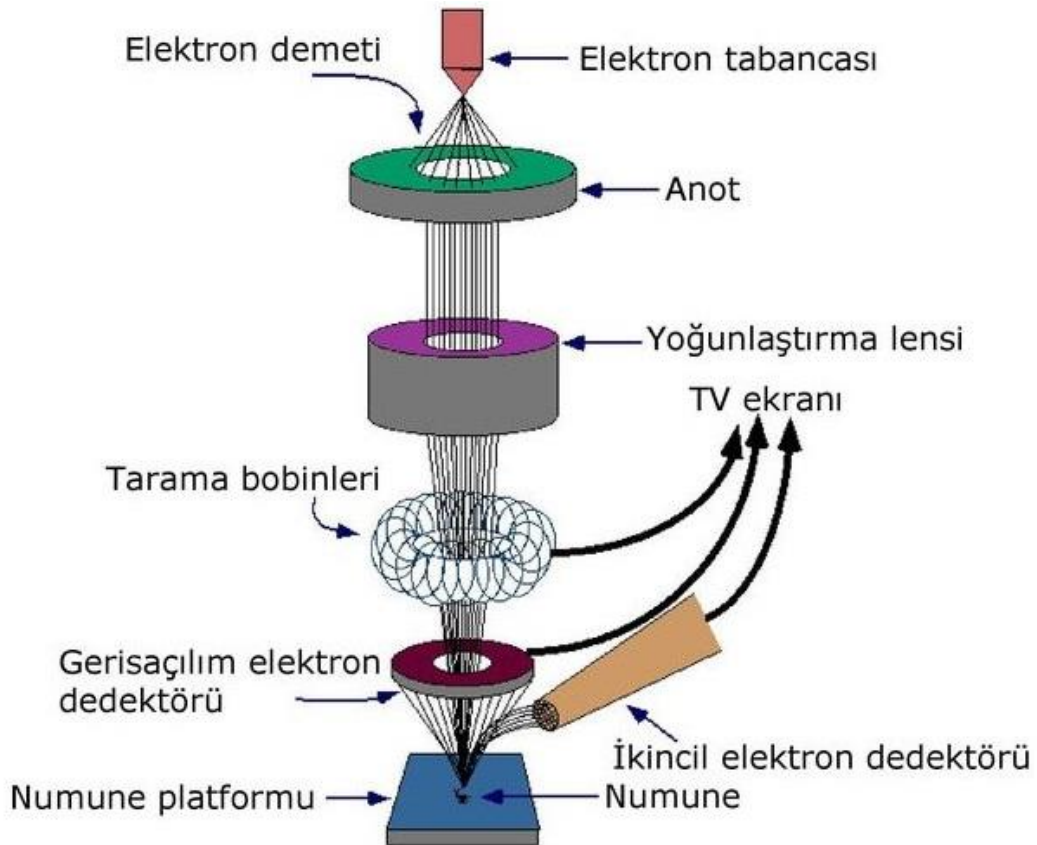
XPS tekniği daha önce de kullanılmaktaydı ve gelişimini günümüzde hala devam ettirmektedir. Diğer spektroskopik teknikler ile karşılaştırıldığında XPS; farklı yüzeylere olan duyarlılığı ve yüzeydeki katmanlar veya ince film tabakalar hakkında bilgi edinilmesi açısından eşsiz özelliklere sahiptir. XPS cihazının çalışma şeması Şekil 32'de gösterilmiştir.



Şekil 32. XPS cihazının çalışma şeması

Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ilk olarak 1942 senesinde Zworykin ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır. Bu tekniğin esası elektron demeti ile numunenin etkileşimine dayanır. Bu teknikte elektronlar hem yüzeyin morfolojisini incelemeye ışın demeti kaynağı olarak hem de yüzeyden görüntü alınmasında sinyal gücü olarak kullanılır. SEM tekniği yüzeye herhangi bir zarar oluşturmayan zararsız bir uygulamadır. SEM cihazı optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır ve SEM cihazının ana bileşenleri Şekil 33'te gösterilmiştir.



Şekil 33. SEM cihazı bileşenleri

Şekil 33'te görüldüğü gibi SEM, yüksek enerjiye ayarlanmış elektronlar kullanarak belirli bir bölgedeki numune ile etkileşir. Numune ile etkileşime giren elektronlar, armut şeklinde etkileşim oylumuna dağılmış bir biçimdedir ve elastik bir yapı ya da elastik olmayan bir yapıya sahip olabilmektedir. Elektronların sadece çok az miktarı yüzeyden kopabilmekte ve sonuçta SEM görüntüsünü oluşturan topografik ve bilişsel kontrast verisi elde edilmektedir. Yüzey sinyal tepkisi, hedeften birçok yöne doğru ilerleyen ve farklı yapılandırmalarda yerleştirilen algılayıcılar sayesinde elde edilen bir tür elektron akışıdır. Elektron demetinin belirli bir kısma odaklanmış kalmasını ve havadaki parçacıklarla etkileşmesini önlemek için numune vakum altında tutulur. Elektron demeti numuneye

geldiğinde, yüzey topografyasına dayalı bir görüntü elde etmek için numuneden ikincil elektron saçılmasına neden olur. Çoğunlukla dedektör olarak SED (ikincil elektron dedektörü) ve BSE (geri saçılan elektron) dedektörü kullanılır.

SEM, 500.000 kata kadar büyütecek ölçeklendirme yeteneğine sahiptir. SEM analizi, yalnızca büyütme çok fazla olması sebebiyle değil, ayrıca alan derinliğindeki artış sebebiyle de optik mikroskobiden daha etkilidir. SEM tarafından elde edilen büyütme, optik mikroskoplarla elde edilebilecek verilerden daha da büyüktür. Çünkü elektronlar dalga-tanecik ikili özelliği ile görünür ışığın dalga boyunun kırılma limitinin en üst değerinin çözünürlük sınırını yüksek ölçüde aşabilir. Günümüzde SEM cihazı, iyi tasarlanmış elektron tabancası kaynağı ve algılayıcılar kullanılarak yüksek çözünürlüklü milyon ölçeğine kadar beş farklı büyütme derecesinde kullanılabilir.

SEM'deki performans derecesini belirleyecek unsurlar arasında; demet çapı büyüklüğü, görüntü netliği ve çözünürlük sayılabilmektedir. Işın demeti noktasının büyüklüğü ve yapısının yanında, bir elektron mikroskobunun gerçek çözünürlüğü elektron kaynağının numune ile etkileşmesi olayına bağlıdır. Birincil elektron en yüksek giriş derinlikleri, 1 keV seviyesindeki enerjilerde birkaç nanometre ile 20keV seviyesindeki birincil elektron enerjisinde birkaç mikrometre aralığında değişmektedir. Genellikle, ikinci tür olan ikincil elektronlar, gelen demetten uzakta var oldukları için görüntünün netliğini azaltabilmektedirler.

Birincil elektron demet akışı, elektronların numune ile ve hazne duvarıyla etkileşmesinin analiz edilmiş yapısı, çıkışındaki açısı, algılayıcıların verimi, elektron sinyal güçlendirmesi, sinyal-gürültü oranı ile bağlı halde olan etkenlerdir. SEM, genel olarak uygulamada başarılı bir tekniktir ve hala zorunlu olarak günümüzde kullanılan metroloji cihazıdır. Numune hazırlarkenki kolaylığı, başka yüzey analiz teknikleri için sahip olduğu önemli bir avantajıdır.

Tez kapsamında SEM cihazı kalem ucu elektrot yüzeyinde CuBi_2O_4 -rGO nanoyapıları ve Ag metal nanopartiküllerinin elektrokimyasal oluşumundan sonra elektrot yüzeyinde oluşan morfolojik farklılaşmaların tespit edilmesi için kullanılmıştır.

Enerji dağılım spektroskopisi

SEM cihazı ile incelenen numune yüzeyi, enerji dağılım spektroskopisi (EDS) sayesinde numune çevresini oluşturan belirli durumları analiz etmek için de kullanılabilir. Numune yüzeyinden de elde edilebilen x-ışınları EDS dedektörü ile belirlenir. EDS, numunenin kimyasal yapısı hakkında bilgi verir ve SEM mikrograflarında görülen özelliklerle

ilgili bilgi sağlar. Bu birleşik teknik SEM-EDS ya da SEM-EDX olarak da isimlendirilebilmektedir.

EDS analizi, numune temel bileşenleri tespit etmek için çok etkili bir yöntemdir. Ayrıca nano karakterizasyonu gerçekleştirmek için analitik bir yöntemdir. SEM analizi, bir filmin kalınlığını tespit etmek film tabakası analizinin bir kısmı olarak kullanılabilir. SEM cihazı EDS ile birlikte kullanıldığında, her katman arasında farklı çeşit kimyasal bileşimleri karşılaştırma yapmayı mümkün kılar. Filmlerin morfolojisi bazen örnekte yer alan film katmanlarını kapatabilir. Bu durumda EDS temel haritalama sayesinde diğer yöntemlerle belirlenemeyen katmanlar görülebilir. Bu tür bir analizin uygulanabilmesi için numunenin katı bir yapıda olması gerekir, sıvılar ya da gazlar üzerinde uygulanamaz. İletken olmayan numunelerde elektronik şarjı engellemek için altınla kaplanmalıdır. Aynı zamanda, çok fazla gaz çıkışı cihaz performansına zararlı etki gösterebileceğinden, numunelerin uçucu içeriğinde kısıtlamalar bulunmalıdır.

Tez çalışmaları kapsamında EDS analizi elektrot yüzeyinde elementel boyutta kirlenmelerin tespit edilmesi, CuBi_2O_4 elementel birleşim oranlarının belirlenmesi ve Ag metal nanopartiküllerinin elektrot yüzeyinde yapılanmalarının incelenmesinde kullanılmıştır.

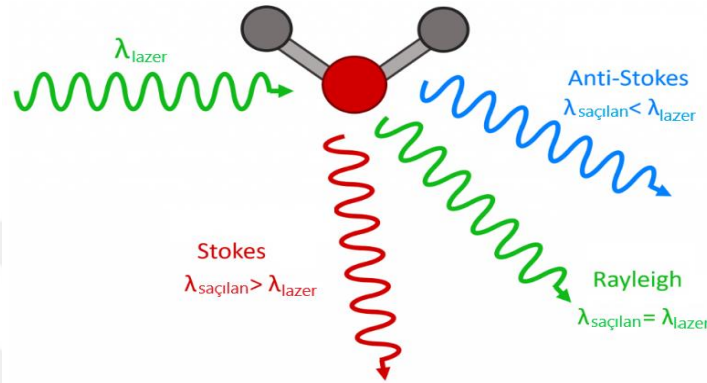
Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, malzemelerdeki moleküler bağları anlamak için kullanılan, yapısal değişikliklere karşı oldukça duyarlı bir tekniktir. Bu teknikte tipik olarak kızılötesi ile UV dalga boylarında bir lazer kaynağından gelen fotonlar kullanılır. Gelen fotonlardan birkaçı, numunenin titreşim modları yoluyla enerji kaybederek Raman saçılmasına maruz kalır. Bu dağıntık fotonlar bir spektrum oluşturmak için algılanır. Raman spektroskopisi, bir numunenin titreşim enerji modlarını ölçmek için saçılan ışığın kullanıldığı analitik bir tekniktir.

Işık bir molekülle etkileşime girdiğinde meydana gelebilecek üç tür saçılma vardır. Bunlar Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarıdır (Şekil 34). Saçılma olaylarının büyük çoğunluğunda, foton ile etkileşiminden sonra molekülün enerjisi değişmez; saçılan fotonun enerjisi ve dolayısıyla dalga boyu, gelen fotonunkine eşittir (saçılan parçacığın enerjisi korunur). Buna elastik veya Rayleigh saçılması denir ve baskın süreçtir.

Molekül ile saçılan foton arasında enerji transferi ile elastik olmayan bir saçılma işlemi olan Raman saçılması sırasında molekül fotondan enerji kazanırsa (daha yüksek bir titreşim seviyesine uyarılırsa), saçılan foton enerji kaybeder ve dalga boyu artar, buna Stokes Raman saçılması denir. Tersine, eğer molekül daha düşük bir titreşim seviyesine gevşeyerek

enerji kaybederse, saçılan foton karşılık gelen enerjiyi kazanır ve dalga boyu azalır; buna Anti-Stokes Raman saçılması denir. Kuantum mekanik olarak Stokes ve Anti-Stokes eşit derecede muhtemel süreçlerdir. Bununla birlikte, bir molekül topluluğuyla, moleküllerin çoğunluğu temel titreşim seviyesinde olacaktır (Boltzmann dağılımı). Bundan dolayı Stokes saçılması istatistiksel olarak daha olası bir süreçtir. Sonuç olarak, Stokes Raman saçılımı her zaman anti-Stokes'tan daha yoğundur ve bu nedenle Raman spektroskopisinde ölçülen neredeyse her zaman Stokes Raman saçılımıdır.

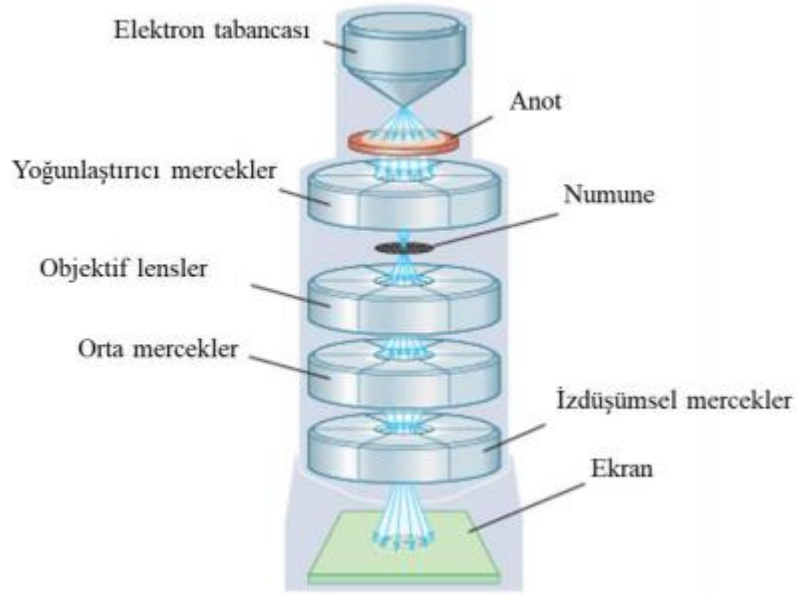


Şekil 34. Raman spektroskopisindeki saçılmaların temsili gösterimi

Raman spektroskopisi organik, inorganik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizi gerçekleştirmeye imkan sağlar. Tez kapsamında hazırlanan Ag@CuBi₂O₄-rGO nanokompozit elektrotlardaki metal oksit ve rGO yapısının aydınlatılmasında ve karakteristik pik analizlerinin yapılması amacıyla WITech alpha 300R marka Raman spektroskopisi kullanılmıştır.

Geçirimli elektron mikroskopisi

Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) bir numunenin yapısının ve morfolojisinin atomik seviyede, tek bir nanometreden daha düşük seviyede doğrudan gözlemlenmesini sağlayan bir tekniktir. TEM ekipman ve çalışma prensibi olarak SEM cihazına benzese de bu tekniğin temeli elektronların numune içinden geçmesi ve bir ekran üzerine düşürülmesine dayanır (Şekil 35). TEM cihazının temel bileşenleri; bir elektron kaynağı, bir dizi elektromanyetik mercek ve hassas bir optik dedektör olarak sınıflandırılabilir. Yüksek voltajlı elektron tabancası, elektronları ultra ince numuneye odaklayan bir yoğunlaştırıcı açıklıktan geçer ve hızlandırılmış elektron demeti numuneye yönlendirilir. İletilen elektronlar, numunenin farklı optik özelliklerine dayalı bir görüntüyü ışığa duyarlı bir ekrana basar. TEM cihazı yalnızca düşük vakum koşullarında etkili bir şekilde çalışır, aksi takdirde gaz molekülleri elektron demetine müdahale edebilir ve üretilen görüntüde tutarsızlıklara neden olabilir.



Şekil 35. TEM cihazı bileşenleri

TEM tekniğinde yüksek enerjili elektronlar sayesinde atomik boyutta görüntüleme yapılabilir. Ancak bunun için hazırlanan numunenin ince olması gereklidir. Nanopartikül içeren malzemeler ve bileşikler, kuantum noktalar, kristal yapı malzemeler ile protein veya virüs gibi biyolojik numunelerin incelenmesinde bu teknik oldukça kullanışlıdır. Tez kapsamında sentezlenen nanoyapıların morfolojik karakterizasyonunda Hitachi HighTech HT7700 marka TEM cihazı kullanılmıştır.

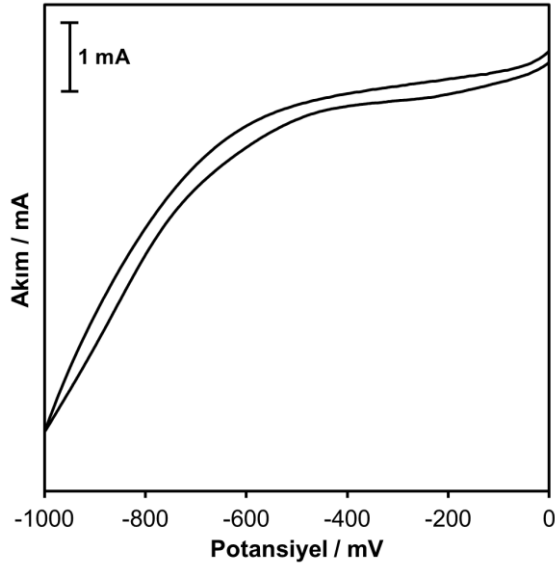
Gerçek numune analizi

Hazırlanan Ag@CuBi₂O₄-rGO nanokompozit elektrotların gerçek gıda numunelerinde uygulanabilirliğini test etmek amacıyla salam ve sosis örneklerinde nitrit analizi yapıldı. Bu amaçla; yerel işletmeden temin edilen salam ve sosis numunelerindeki nitritin çözelti ortamına aktarılması sağlandı. Öncelikle 5 gr gıda numunesi öğütülerek püre kıvamına getirildi. Yaklaşık 20 mL saf su ilave edilerek 70 °C’de 15 dakika süre boyunca ısıtıldı. Sonrasında proteinlerin çöktürülmesi amacıyla 5 ml %20 lik Zn(CH₃COO)₂ eklendi. Oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu ve süzüldü. Amperometrik sonuçların geçerliliğinin kıyaslanabilmesi için hazırlanan gıda numuneleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan Shimadzu Prominence LC-20A HPLC marka yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak da analiz edildi.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

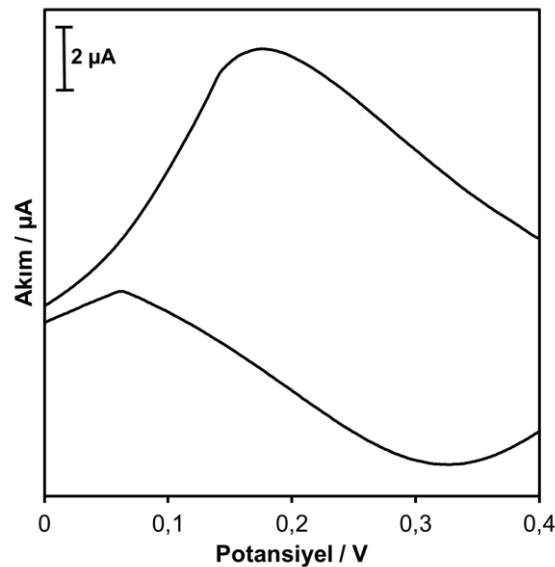
Tez çalışmalarında elektrot materyali olarak kalem ucu elektrot (PGE) tercih edilmiştir. Bu amaçla, Faber Castell marka (0,7 mm çapında ve 7,5 cm uzunluğunda) kalem ucu üç eşit parçaya bölünerek kullanılmıştır. PGE yüzeyinde bulunması muhtemel kirliliklerin giderilmesi amacıyla önce etanolde sonra saf su içerisinde 15 dk sonikatörde sonike edilmiştir. Sonikasyon sonrasında temizlenen PGE elektrotlar krokodil kullanılarak tutturulmuş ve teflon bant ile sarılmıştır.

CuBi₂O₄'nin elektrokimyasal sentezi Cu ve Bi iyonlarının biriktirilme potansiyellerinin yakınlığı nedeniyle hem Cu⁺² hem de Bi⁺³ iyonlarını içeren tek bir çözelti ortamından birlikte biriktirilmeye izin vermektedir. Cu⁺² ve Bi⁺³ iyonlarının içeren tek bir çözelti ortamından CuBi₂O₄'ün elektrokimyasal teknik kullanılarak sentezlenebileceği yapılan çalışma ile gösterilmiştir (Öztürk Doğan & Kurt Urhan, 2022). Bu tez kapsamında CuBi₂O₄-rGO nanoyapılarının PGE elektrot yüzeyinde elektrokimyasal sentezi için; 4 mM Cu(NO₃)₂ ve 8 mM Bi(NO₃)₃ (0,1 M HNO₃ içerisinde çözünmüş) çözeltileri hacimsel olarak 1:1 oranda karıştırılmıştır. Sonrasında bu çözelti oranı da hacimsel olarak 1:1 oranda olacak şekilde 1 mg grafen oksit (GO; 10 mL 0,1 M KNO₃ içinde) ile karıştırıldı. Karışım çözeltisinden O₂ gazı geçirilmiş ve depozisyon potansiyelinin belirlenmesi amacıyla dönüşümlü voltamogramı (CV) kaydedilmiştir (Şekil 36). O₂ gazı ile doyurulmuş elektrolit ortamında 100 mV/s tarama hızı ile kaydedilen PGE elektroda ait CV incelendiğinde (Şekil 36); -400 mV'a kadar Cu ve Bi iyonlarının indirgenme pikleri mevcuttur. Daha negatif potansiyellere gidilmesiyle yaklaşık -800 mV'tan itibaren GO'nun indirgenmesine ait pik görülmektedir. Böylece CuBi₂O₄ ve rGO yapılarının bir arada biriktirilmesi için -800 mV potansiyelin uygun olduğu düşünülmektedir. Şekil 36'da incelenen elektrokimyasal davranışa göre PGE elektrot yüzeyinde ~-800 mV ve daha negatif sabit potansiyel uygulandığında bütün türlerin bir arada elektrot yüzeyinde eş zamanlı olarak birikebileceği görülmektedir. Bu nedenle CuBi₂O₄-rGO nanoyapılarının depozisyon potansiyeli olarak -800 mV seçilmiştir. Elektrokimyasal sentez sonrası elde edilen hidroksit türlerinin oksit formuna dönüşümünü sağlamak amacıyla hazırlanan bütün CuBi₂O₄-rGO nanoyapılarına 450°C'de 2 saat süre ile ısıtıl işlem uygulanmıştır.



Şekil 36. PGE elektrodun 4 mM Cu(NO₃)₂, 8 mM Bi(NO₃)₃ ve GO içeren çözelti ortamındaki CV grafiği

PGE elektrot üzerinde hazırlanan CuBi₂O₄-rGO nanoyapılarının yüzeyinin Ag nanoparçacıkları ile dekore edilmesi için öncelikle 1 mM AgNO₃ çözeltisi içerisinde CV kaydedildi (Şekil 37). AgNO₃ çözeltisi içerisinde CuBi₂O₄-rGO modifiye elektroda ait CV grafiği incelendiğinde; Ag⁺ iyonlarının indirgenmesine ait yaklaşık +0,150 V'ta bir indirgenme piki elde edilmiştir. Bu potansiyel değerinde CuBi₂O₄-rGO nanoyapılarının yüzeyinin homojen ve yeterli miktarda Ag nanoparçacıkları ile kaplanabilmesi amacıyla biriktirme süresi kısa tutulmuştur.



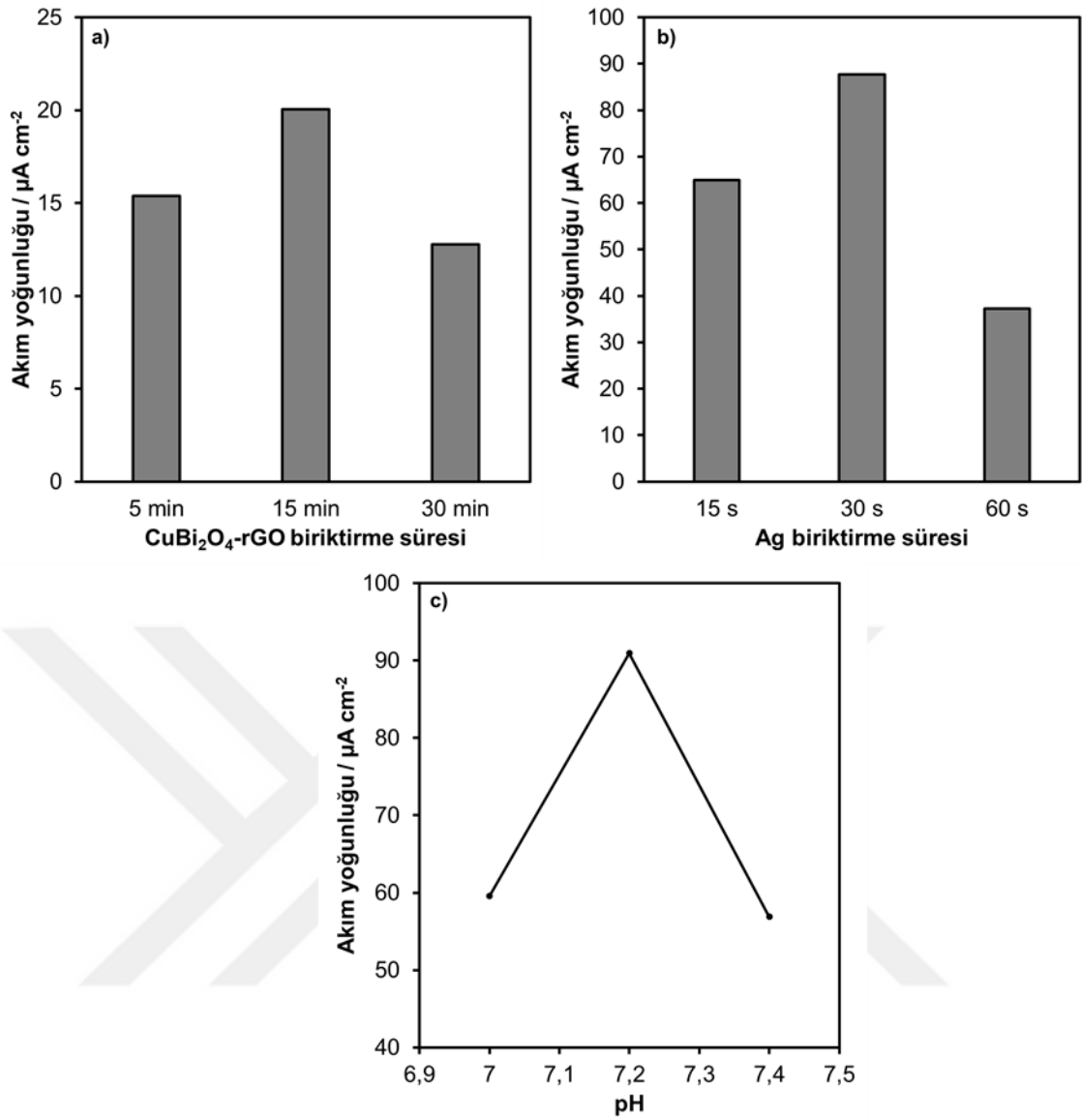
Şekil 37. CuBi₂O₄-rGO modifiye PGE elektrodun 1 mM AgNO₃ içeren çözelti ortamındaki CV grafiği

Bu tez kapsamındaki çalışmalarda, elektrot hazırlama şartları elektrot materyallerinin nitritin elektro-oksidasyonundaki elektrokatalitik aktivitesi göz önüne alınarak optimize

edilmiştir. İlk olarak, $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanoyapılarının biriktirme süreleri $-0,8\text{V}$ 'luk bir potansiyel altında 5 dk, 15 dk ve 30 dk süre olarak değiştirildi. 1mM NaNO_2 içeren $0,1\text{ M}$ fosfat tamponunda (PBS) ($\text{pH } 7,2$) kaydedilen CV'lerde elde edilen akım yoğunluğu biriktirme süresine karşılık grafikleri oluşturuldu (Şekil 38.a). Nitritin elektrokimyasal oksidasyonunda en yüksek akım yoğunluğu $20\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ değeri ile 15 dakika sürede hazırlanan elektrotta gözlenmiştir.

İkinci olarak $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ yüzeyi üzerindeki Ag biriktirmesinin nitrit tayini üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Bu amaçla 15s, 30s ve 60s sürelerde yaklaşık olarak $+0,15\text{V}$ 'luk bir potansiyelde Ag dekorasyonunun nitrit oksidasyonuna etkisi incelenmiştir. Şekil 38.b, farklı Ag biriktirme zamanına karşılık elde edilen nitrit akım yoğunluğunun grafiğini göstermektedir. Ag'nin 30s biriktirilmesiyle hazırlanan $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ elektrotta, 15s ve 60s'den daha yüksek akım yoğunluğu (neredeyse 1,4 katı) elde edildi. En yüksek nitrit akım yoğunluğu eldesine göre optimum elektrot hazırlama şartı; $-0,8\text{V}$ potansiyelde 15 dk boyunca hazırlanan $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanokompoziti yüzeyinin $+0,15\text{V}$ 'ta 30s süreyle Ag nanoparçacıkları ile dekore edilmesi olarak belirlenmiştir.

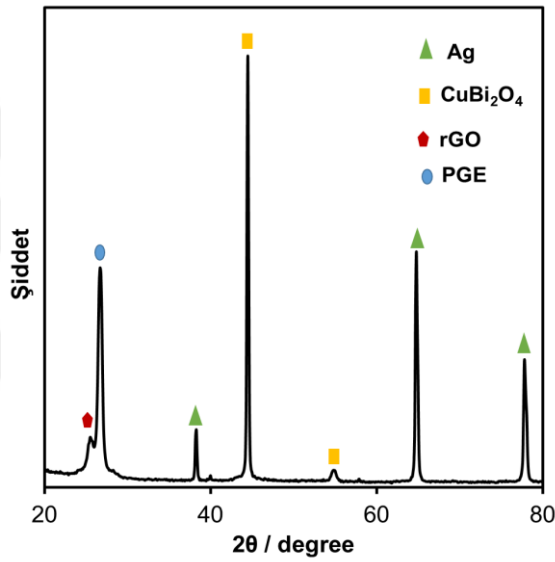
Son olarak; nitrit tayininde elektrolit olarak kullanılan $0,1\text{M}$ PBS çözeltisinin pH 'sının etkisi incelendi. Düşük pH 'lı bir ortamda, nitrit iyonları protonlanarak HNO_2 oluşturur ve bu durum nitrit oksidasyon akımının azalmasına neden olur. Bununla birlikte, artan pH , metal nanoparçacıkların yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturarak nitrit aktivitesini düşürebilir (Piela *et al.* 2002). Bu nedenle nitrit tayini için pH 6-8 bölgesi denenmiştir. pH 'sı 7, 7,2 ve 7,4'te PBS kullanılarak hazırlanan elektrolitler için nitritin dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiş ve nitrit oksidasyonuna ait oksidasyon pik akımları okunmuştur. Nitrit oksidasyonu için tepe akım yoğunluğuna karşılık pH grafiği Şekil 38.c'de sunulmaktadır. En yüksek pik akımı eldesinden dolayı optimum pH değeri olarak 7,2 seçilmiştir.



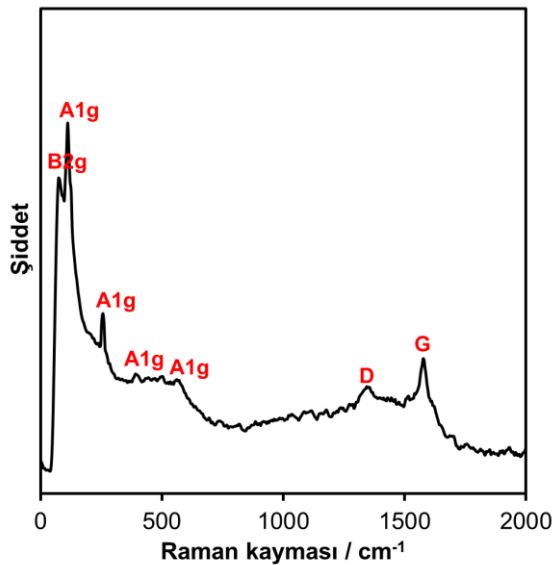
Şekil 38. (a) CuBi₂O₄-rGO biriktirme sürelerinin, (b) Ag nanoparçacıklarının biriktirme sürelerinin ve (c) tampon çözelti pH'sının NaNO₂'nin oksidasyon akım yoğunluğuna etkisi grafikleri

Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrotlarının karakterizasyonu için; nitritin elektrokimyasal oksidasyonunda en yüksek akım yoğunluğuna sahip elektrodun hazırlanma şartları kullanılarak numuneler hazırlanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır. Öncelikle, Ag@CuBi₂O₄-rGO nanoyapılarının yapısal karakterizasyonunu ve kristal yapısını aydınlatmak için XRD spektrumu kaydedilmiştir (Şekil 39). Şekil 39'da verilen XRD spektrumunda; GO'nin indirgenmesi sonucu oluşan rGO'ya ait $2\theta=25,6^\circ$ 'de grafen piki elde edilmiştir (JCPDS kart numarası: 96-120-0019). CuBi₂O₄ nanoyapıları için $2\theta=43,9^\circ$ ve $54,8^\circ$ derecelerdeki kırınım pikleri 96-100-6029 numaralı JCPDS kart numarası ile uyumludur. Dahası; Ag nanoparçacıklarına ait $2\theta=38,2^\circ$, $64,7^\circ$ ve $77,4^\circ$ derecelerdeki kırınım tepe noktaları metalik Ag pikleri ile örtüşmektedir (JCPDS kart numarası: 96-110-0137).

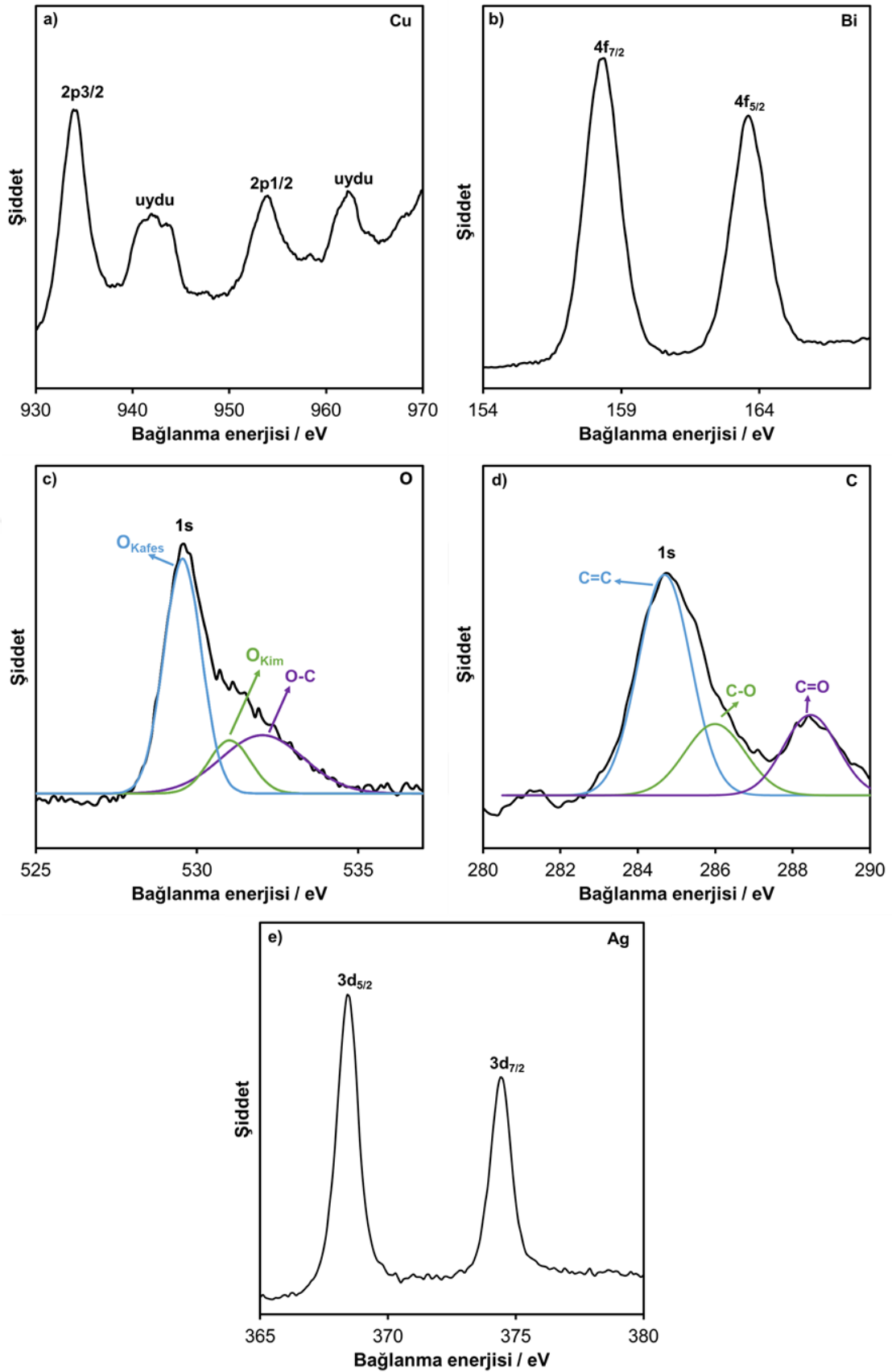
rGO tabanlı materyaller için Raman spektrumu yapısal karakterizasyonda sıklıkla kullanılmakta ve materyal hakkında oldukça faydalı bilgiler sunmaktadır. Ag@CuBi₂O₄-rGO nanoyapıları için kaydedilen Raman spektrumu Şekil 40'ta gösterilmiştir. Bu spektruma göre; 78, 112, 260, 403 ve 580 cm⁻¹'deki beş farklı titreşim tepe noktası, CuBi₂O₄'ün B2g ve A1g titreşim modlarına karşılık gelir. Bu pikler kompozit yapıda CuBi₂O₄'ün varlığına işaret eder. Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrottaki rGO yapısı için karakteristik D (1355 cm⁻¹) ve G (1593 cm⁻¹) pikleri gözlemlendi. Bu bantlar sırasıyla rGO'nun kusur yapısı ve grafitleşme düzeyi ile ilgilidir. Dahası, rGO tabanlı kompozitler için D ve G bantlarının oranı (I_D/I_G) önemli bir parametredir. Metal veya metal oksitler rGO ile birleştirildiğinde; rGO yapısındaki kusurları azalttığı için I_D/I_G oranının düştüğü bilinmektedir (Doğan *et al.* 2013). rGO için I_D/I_G oranı 1,26 iken Ag@CuBi₂O₄/rGO nanoyapılarında bu oran 0,64'e düşmüştür.



Şekil 39. Ag@CuBi₂O₄-rGO elektroduna ait XRD spektrumu



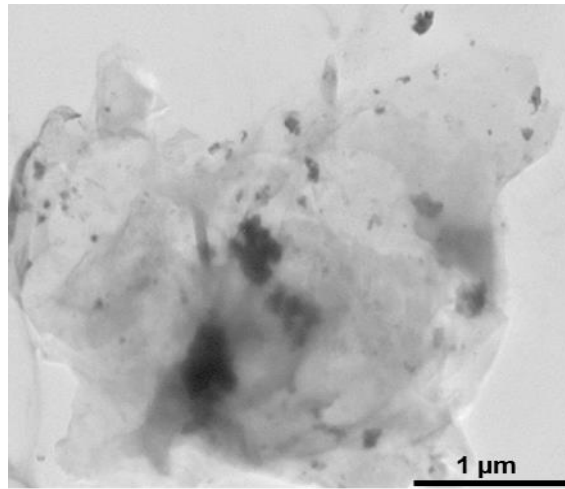
Şekil 40. Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun Raman spektrumu



Şekil 41. Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun kısmi tarama XPS spektrumları. Cu2p (a), Bi4f(b), O1s(c), C1s(d) ve Ag3d (e) XPS spektrumları

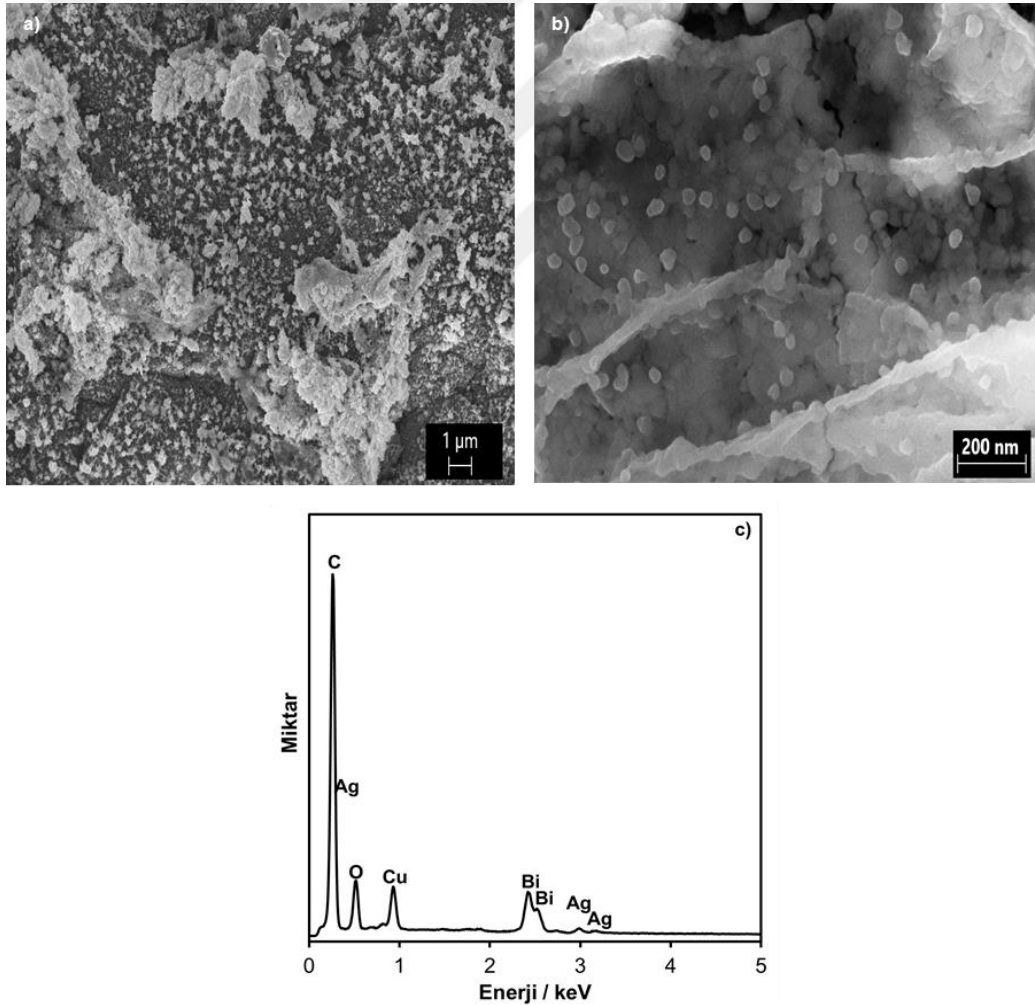
Nanoyapılı malzemelerin yapısal karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir diğer teknik ise XPS spektroskopisidir. Ag@CuBi₂O₄-rGO nanoyapılarındaki her bir

elementin yükseltgenme basamağını incelemek ve GO'nun rGO'ya elektrokimyasal indirgenmesini teyit edebilmek için XPS spektrumları kaydedilmiştir. Özellikle, Şekil 41.a-e'de gösterilen her bir elementin kısmi taramaları ile kompozit yapının özellikleri ayrıntılı olarak çıkarılmaya çalışılmıştır. Ag@CuBi₂O₄-rGO nanoyapılarındaki Cu2p_{1/2} ve Cu2p_{3/2} çekirdek seviyelerine karşılık gelen bağlanma enerjileri 953,9 eV ve 934,1 eV'ta gözlendi (Şekil 41). Şekil 41.a'daki XPS spektrumunda iki uydu tepe noktasını ait pikler de bulunmaktadır. Bu uydu pikleri sentezlenen filmin oksit formuna ait olduğunu gösterir ve Cu⁺² oksidasyon durumuna karşılık gelir. Şekil 41.b'de, CuBi₂O₄ yapısındaki Bi⁺³'ten kaynaklanan 158,3 eV ve 163 eV'lardaki pikler Bi4f_{7/2} ve Bi4f_{5/2}'ye karşılık gelmektedir. Sentezlenen nanoyapıların O1s çekirdek seviyesine ait XPS spektrumunda üç farklı bileşenden kaynaklı üç tepe noktası mevcuttur (Şekil 41.c). O1s'e ait XPS spektrumundaki pikler CuBi₂O₄'ün kafes oksijenine (529,5 eV), kimyasal olarak tutunmuş oksijene (530,9 eV) ve rGO'daki O-C türlerinin oksijenine (532,1 eV) karşılık gelmektedir (Ghobadifard *et al.* 2022). O1s spektrumunda olduğu gibi C1s XPS spektrumunun da farklı bileşenlerden kaynaklı farklı tepe noktaları vardır. Böylece C1s XPS spektrumu (Şekil 41.d) üç ana bileşene ayrıştırılabilir. Bu bileşenlere ait pikler, C=C (284,6 eV), C-O (286,0 eV) ve C=O (288,5 eV) fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır (Öznülüer *et al.* 2018). Ag@CuBi₂O₄-rGO nanoyapılarındaki metalik Ag nanopartiküllerinin XPS spektrumu Şekil 41.e'de gösterilmektedir. Ag nanopartiküllerine ait Ag3d_{5/2} ve Ag3d_{7/2} çekirdek seviyesi bağlanma enerjileri 368,5 eV ve 374,5 eV değerlerinde elde edildi. Bu bağlanma enerjileri metalik Ag pikleri ile kıyaslandığında daha yüksek bağlanma enerjisine sahiptir. Ag3d piklerinde yaklaşık 6,0 eV'luk bir kaymanın Ag-rGO etkileşiminden kaynaklandığı bildirilmiştir (Dutta *et al.* 2013). XRD, Raman ve XPS spektrumları, Ag@CuBi₂O₄-rGO nanoyapılarının elektrokimyasal teknik kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir.



Şekil 42. Ag@CuBi₂O₄-rGO elektroduna ait TEM görüntüsü

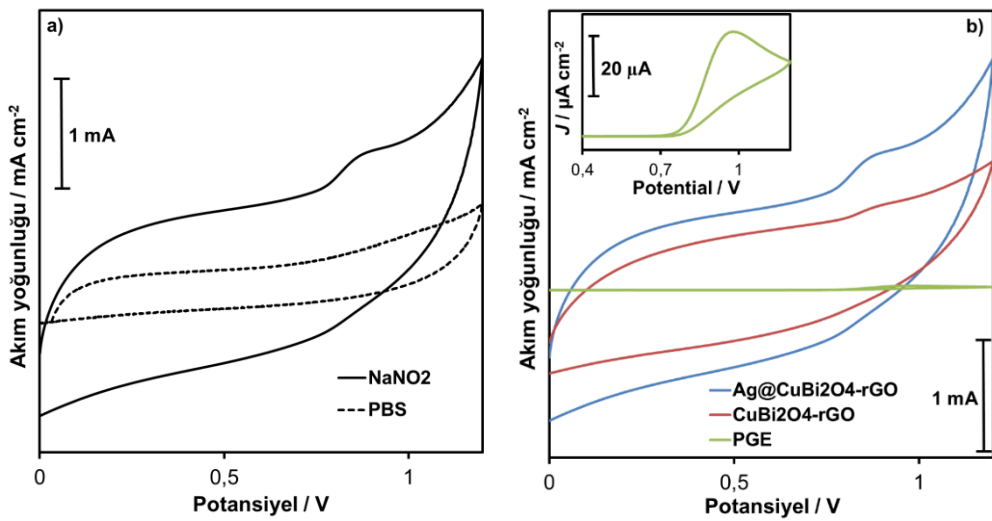
PGE elektrot üzerinde elektrokimyasal teknik kullanılarak sentezlenen $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanoyapılarının morfolojik karakterizasyonu için TEM ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Bu amaçla öncelikle elektrot materyalinin TEM görüntüsü alınmıştır (Şekil 42). Bu TEM görüntüsünde $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanoyapılarında bulunan Ag nanoparçacıkları, CuBi_2O_4 yapısı ve rGO kıvrımı net bir şekilde görülmektedir. Farklı büyütme oranları için kaydedilen SEM görüntüleri Şekil 43.a ve b’de gösterilmiştir. Şekil 43.a’daki 5000x büyütmeli SEM görüntüsünde, PGE yüzeyinin partiküllerle kaplı olduğunu ve dolayısıyla PGE katmanlarının görülmediği belirlenmiştir. 75000x yüksek büyütme için kaydedilen görüntüde, Ag nanopartiküllerin topaklanma olmadan rGO yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir (Şekil 43.b). Ayrıca $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanoyapılarındaki her bir elementin varlığını belirlemek için EDS spektrumu alınmıştır. EDS spektrumunda C, Ag, Cu, Bi ve O pikleri elde edilmiştir (Şekil 43.c). Ek olarak bu spektrumda herhangi bir safsızlık zirvesi gözlenmemiştir.



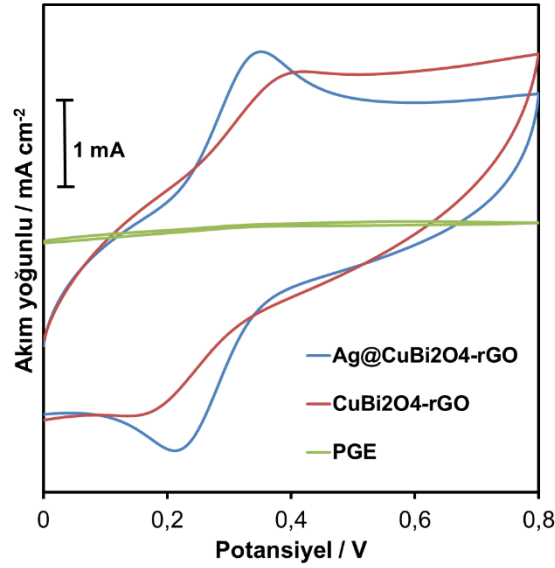
Şekil 43. $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanoyapılarının SEM görüntüleri (a ve b) ve EDS spektrumu (c)

$\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanokompozit elektrotların nitrit elektrooksidasyonundaki performansını değerlendirmek için dönüşümlü voltametri ve amperometri teknikleri kullanıldı

(Şekil 44). Şekil 44.a'da görüldüğü gibi, Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodu, NO₂⁻ yokluğunda 0,1 M pH=7,2 PBS tamponunda herhangi bir oksidasyon piki göstermedi. Bununla birlikte, PBS'ye 1 mM NaNO₂ eklendiğinde modifiye edilmiş elektrot yaklaşık +0,80 V'ta bir oksidasyon zirvesi sergiledi (Şekil 44.a) . Modifikasyon basamaklarının PGE elektroda kazandırdığı olumlu özellikleri tespit edebilmek için CuBi₂O₄-rGO ve Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrotlarının nitrite karşı elektrokatalitik aktiviteleri de aynı CV grafiğinde üst üste çakıştırılarak karşılaştırıldı (Şekil 44.b). Bütün elektrotlar nitritin yükseltgenmesine karşılık gelen yükseltgenme pikine sahipti. Ancak PGE elektrodun nitrit yükseltgenme akım yoğunluğu çok küçük olduğundan PGE elektroda ait CV grafiği Şekil 44.b'de sunulan iç grafikte detaylandırılmıştır. Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrot +0,80 V ve 1,2 mA/cm² akım yoğunluğu ile en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi göstermiştir. Bu akım yoğunluğu, CuBi₂O₄-rGO ve PGE elektrotların sırasıyla yaklaşık 1,6 ve 32 katına karşılık gelmektedir. Ag@CuBi₂O₄-rGO modifiye elektrot PGE ve CuBi₂O₄-rGO elektrotlarla kıyaslandığında, nitritin oksidasyonunda hızlı elektron transferi sürecini destekledi. Bu elektrokimyasal davranışı onaylamak amacıyla Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun 1 mM Fe(CN)₆^{-3/-4} içeren 0,1 M KCl elektrolitindeki voltametrik davranışı araştırıldı (Şekil 45). PGE ve CuBi₂O₄-rGO elektrotları için CV grafikleri de karşılaştırma yapılabilmesi adına aynı grafiğe dahil edilmiştir. Şekil 45'te verilen CV'ler, iyi tanımlanmış şekiller ve simetrik yükseltgenme/indirgenme zirveleri sergiler. Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun gösterdiği bu elektrokimyasal özellik elektrot-elektrolit arayüzünde meydana gelen elektron transfer reaksiyonunun hızlandırıldığını desteklemiştir. Nitrit oksidasyonunda olduğu gibi, ferri/ferro redoks çifti için de en yüksek elektrokatalitik aktivite modifiye elektrotta gözlenmiştir.



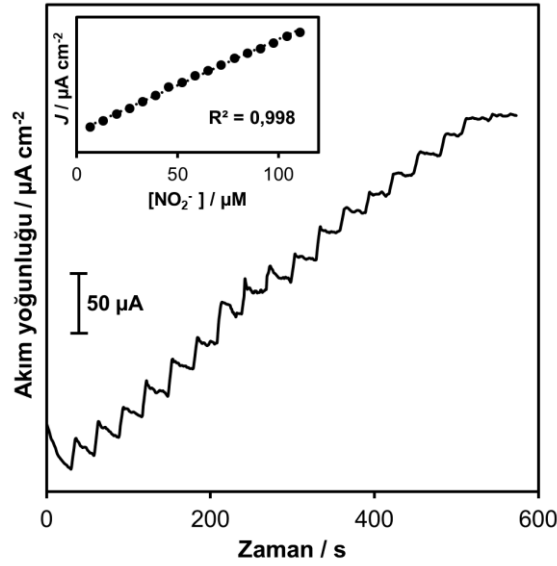
Şekil 44. Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun 1 mM NaNO₂ bulunduran ve bulundurmeyen PBS çözeltisindeki CV grafikleri (a). PGE, CuBi₂O₄-rGO ve Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrotlarının NaNO₂ varlığındaki CV grafikleri(b)



Şekil 45. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ çözeltisi içerisinde PGE, $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ ve $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ elektrotların CV grafikleri

$\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ elektrot yüzeyinde nitritin amperometrik tayini için, 500 rpm sabit hızda karıştırılan 15 mL 0,1 M PBS çözeltisine 30 saniyelik düzenli bir zaman aralığında art arda 100 μL 1 mM nitrit enjeksiyonları yapıldı ve nitrit oksidasyonu için akım yanıtları ölçüldü (Şekil 46). Elektrot materyalinin sergilediği mevcut akım tepkisi, ardışık nitrit ilaveleri için doğrusal olarak artmıştır.

Nitrit tespiti için önemli bir parametre olan tayin limiti (LOD) değeri, sinyal-gürültü (S/N) oranı 3 olan amperometrik akım-zaman (i-t) eğrisinden hesaplanmıştır. Hazırlanan $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ elektrot için hassasiyet ve LOD değerleri sırasıyla 2,042 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ve 0,18 μM olarak belirlenmiştir. Hazırlanan modifiye elektrodun hassasiyet, doğrusal aralık ve LOD değeri gibi sensör parametreleri Tablo 3'te daha önce nitrit tespiti için bildirilen diğer sensörler ile karşılaştırıldı. $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ elektrodu, diğer sensörlerle karşılaştırılabilir şekilde performans göstermiştir.

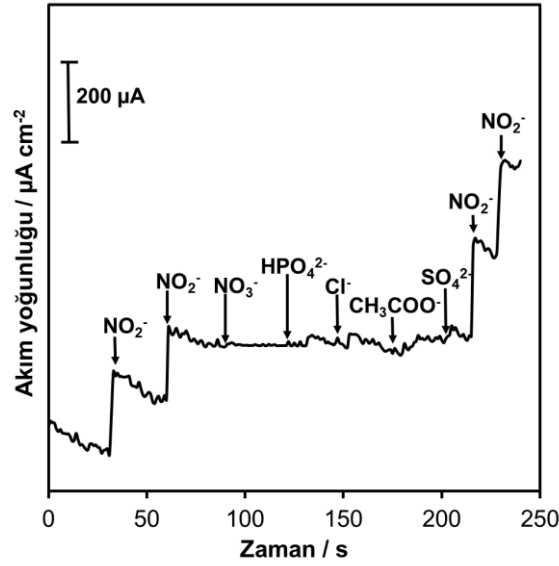


Şekil 46. 0,1 M PBS çözeltisine eşit miktarda nitrit ilavesi için Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun akım-zaman grafiği (iç grafik: nitrit konsantrasyonuna karşı-pik akımı).

Tablo 3. Nitrit Tespitine Yönelik Çeşitli Elektrotların Sensör Performanslarının Kıyaslanması

Elektrot	Teknik	E _{ox} (V)	Doğrusal aralık (μM)	Hassasiyet (μAμM ⁻¹ cm ⁻²)	LOD (μM)	Referans
Grafen/GCE	A	0,805	1–250	0,843	0,24	(Öztürk & Alanyalıoğlu, 2016)
GO-Ag	LSV	1,07	1–1000	2,94	0,24	(Zhao <i>et al.</i> 2019)
GO-Ag	LSV	0,94	10–180	–	2,1	(Ikhsan <i>et al.</i> 2015)
AgNP/GCE	A	0,86	10–1000	–	1,2	(Z. Wang <i>et al.</i> 2012)
CuO/NiO/GCE	A	1,0	1–5000	282,72	0,5	(Saravanan <i>et al.</i> 2017)
CuO/GCE	A	0,843	1–91,5	25,53	0,36	(L. Zhang <i>et al.</i> 2011)
Ag-Bi ₂ O ₃ -rGO	LSV	1,202	100–1200	–	19,79	(Nethravathi <i>et al.</i> 2023)
Ag@CuBi ₂ O ₄ /rGO	A	0,8	6–110	2,042	0,18	Bu çalışma

E_{ox}: Nitritin oksidasyon potansiyeli (Ag/AgCl'e karşı), A: amperometri, LSV: doğrusal tarama voltametrisi, GCE: camı karbon elektrot, GO: grafen oksit, rGO: indirgenmiş grafen oksit, LOD: tayin limiti.



Şekil 47. (a) 0,1 M PBS çözeltisinde Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun girişim yapan türler varlığındaki akım-zaman grafiği

Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun nitrit tespiti için seçiciliği, KNO₃, NaH₂PO₄, KCl, NaCH₃COO ve (NH₄)₂SO₄ gibi girişim yapan türler varlığında amperometrik teknik kullanılarak araştırıldı (Şekil 47). 500 rpm sabit hızda karıştırılan 0,1 M PBS tamponuna potansiyel değeri olarak +0,80 V uygulandı. KNO₃, NaH₂PO₄, KCl, NaCH₃COO ve (NH₄)₂SO₄ gibi girişim yapan türlerin konsantrasyonları nitritten 100 kat daha yüksek olacak şekilde seçildi. Şekil 47’de Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun nitrit ilave edildiğinde bir akım sinyali ürettiği ve bununla birlikte girişim yapan türlerin ilavesinde akım yanıtı üretmediği görülmüştür. Devam eden nitrit ilavesiyle, hemen hemen aynı büyüklükte akım tepkisinin yeniden üretildiği açıkça fark edilmektedir. Bu sonuçlar, hazırlanan modifiye elektrodun nitrit iyonlarını saptamaya karşı çok hassas olduğunu göstermiştir.

Elektrot malzemesinin sensör uygulamalarındaki bir diğer önemli özelliği aynı deneysel şartlar kullanılarak hazırlanan farklı sayıdaki elektrottan aynı cevabı alabilmek şeklinde tanımlanabilen tekrar üretilebilirliğidir. Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun tekrar üretilebilirlik testi için, aynı deneysel prosedürle beş farklı modifiye elektrot hazırlandı. Her elektrodun 1 mM NO₂⁻¹ çözeltisindeki nitrit oksidasyon akım yoğunlukları kaydedildi. Farklı elektrotların benzer akım davranışı sergilediği belirlendi. Mevcut yanıtta %1,7’lik bir standart sapma ölçüldü. Ayrıca, modifiye elektrot çalışmaları için önemli olan bir başka nicelik ise hazırlanan elektrodun uzun süreli olarak kullanılabilirliğinin göstergesi olan stabilite testidir. Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun stabilite çalışması için, 30 gün boyunca 1 mM nitrit çözeltisinde elektrotta gözlenen mevcut akım tepkisi okundu. Oda sıcaklığında saklanan elektrodun mevcut tepkisinde önemli bir azalma olmadı. Bu durum elektrodun uzun süreli bir stabiliteye sahip olduğu anlamına gelmektedir.

Elektrokimyasal teknikle üretilen Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun gerçek gıda numunesinde nitrit sensörü olarak kullanımı piyasadan temin edilen salam ve sucuk numunelerinde incelenmiştir. Aynı zamanda gıda numunelerindeki nitrit konsantrasyonları HPLC tekniği kullanılarak da belirlendi ve her iki teknik ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı (Tablo 4). Sonuçların kabul edilebilirliği %dönüşüm oranının 100'e yakınlığı ile ifade edilmektedir. HPLC ve amperometrik teknikler arasındaki iyi uyum, Ag@CuBi₂O₄-rGO elektrodunun gerçek gıda numunelerinde nitritin belirlenmesi için yüksek performanslı ve uygulanabilir olduğunu gösterdi.

Tablo 4. Gerçek Gıda Numunelerinde NO₂⁻ Tayini Sonuçları

Numune	Nitrit miktarı (ppm)		%Dönüşüm
	HPLC	Amperometri	
Sosis	68.9	68.3	99.13
Salam	61.7	61.4	99.51

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Günümüzde insan popülasyonu git gide artmaktadır ve bu artış oranına paralel olarak tüketim oranı da artmaktadır. Bu artan tüketim piyasası üzerinde de arz talep dengesi sağlamak adına birçok gıda ürününde farklı taşış durumları ile karşılaşılmaktadır. Örneğin bir üründen birçok ürün sağlamak, ürünün raf ömrünü uzatmak veya görünüş olarak daha cazip hale getirmeye çalışılması şeklinde sıralanabilir. Tüketicinin giderek attığı bu süreçte bu tarz taşış durumlarına çok daha fazla rastlanılacaktır.

Sürecin getirdiği bu durumlar kabullenilse bile taşış miktarı, katkı maddesi oranı kontrol altına alınması gerekmektedir. Özellikle değerli beslenme ürünleri daha çok ön plana çıktıkça bu tarz durumlarla karşılaşılması kaçılmaz olacaktır. Bunlar arasında en çok yer alabilecek olan ürünler ise et ürünleridir. Et ürünleri hazırlama yöntemleri birçok farklı şekilde olabilmektedir (tuzda pişirme, tütsüleme, haşlama, kavurma vb.). Hazır paket içerisinde marketlerde bulunan et, sucuk, pastırma, salam veya sosis gibi ürünlerde uzun süre dayanıklı olamayacaklarından birçok katkı maddesi bulunabilmektedir ve nitrit de bu gıda koruyucularından bir tanesidir. Nitritin gıda koruyucusu olarak kullanılabilmesi için belirli bir seviyede tutulması gerekmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda olan nitrit seviyeleri gelişim geriliği, beklenmeyen düşüklükler ve merkezi sinir sisteminde hasarlar gibi ciddi sorunlara sebep olabilmektedir. Hatta methemoglobinemiye ve bebeklerde mavi bebek hastalığına sebep olabilmektedir.

Gerçekleştirdiğimiz bu tez çalışmamızda nitrit tayininde kullanılacak $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanokompozitleri üretmek için diğer yöntemlere göre daha uygulanabilir ve daha basit bir yöntem araştırıldı. Bu amaçla kalem ucu gibi ucuz bir altlık kullanılarak elektrot yüzeyinde ilk olarak $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanokompozitlerinin Cu^{+2} , Bi^{+3} ve GO içeren elektrolit ortamından sabit tek bir potansiyel altında elektrokimyasal sentezi gerçekleştirildi. -0,8 V sabit potansiyel altında 15 dk süre ile hazırlanan $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanokompozitlerinin en yüksek nitrit aktivitesi sergilediği görüldü. Sonrasında $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanokompozitlerinin elektrokatalitik aktivitesinin artırılması amacıyla elektrot yüzeyi yine elektrokimyasal teknik kullanılarak Ag nanoparçacıkları ile dekore edildi. +0,15 V sabit potansiyelde 30 s olarak hazırlanan modifiye elektrot nitrit tayininde en yüksek akım yoğunluğuna sahiptir.

Elektrokimyasal teknik kullanılarak hazırlanan $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanokompozitleri XPS, XRD, SEM, TEM, Raman ve EDS gibi tekniklerle başarılı bir şekilde karakterize edildi.

XRD sonuçları, hazırlanan nanokompozitin yapısında kristal formda Ag, CuBi_2O_4 ve rGO yapılarının bulunduğunu doğruladı. Raman spektrumunda ise CuBi_2O_4 'in beş farklı titreşim moduna ait pikler ile rGO kaynaklı D ve G bantları nanokompozitin analitik bileşimini destekledi. Dahası, XPS spektrumu kullanılarak kompozitin bağ yapısı araştırıldı. $\text{Cu}2p$, $\text{Bi}4f$, $\text{O}1s$, $\text{C}1s$ ve $\text{Ag}3d$ 'ye ait bağlanma enerjileri CuBi_2O_4 metal oksit yapısını, GO'nin indirgenmesi sonucu rGO oluşumunu ve Ag ile rGO arasında etkileşim olduğunu gösterdi. Ek olarak kaydedilen EDS spektrumu nanokompozit yapının elementel boyutta saf olduğunu kanıtladı. SEM tekniği kullanılarak gerçekleştirilen morfolojik karakterizasyonda PGE elektrot yüzeyinin tümüyle nanoyapılarla kaplandığı belirlendi. Yapılan karakterizasyonlar sonucu $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO nanokompozitlerinin elektrokimyasal teknik kullanılarak başarıyla sentezlenebileceği sonucuna varılmıştır.

$\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO nanokompozitlerinin nitritin elektrokimyasal tayininde etkili bir şekilde kullanımı dönüşümlü voltametri ve amperometri teknikleri ile incelendi. Nitritin elektrokimyasal oksidasyonunda elektrokimyasal teknik kullanılarak üretilen $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO elektrot CuBi_2O_4 -rGO ile kıyaslandığında daha yüksek (en az 1,6 kat) akım yoğunluğu gösterdi. Ayrıca $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO elektrotta nitrit oksidasyon potansiyelinin daha negatif olduğu tespit edildi. Nitritin amperometrik tayini sayesinde LOD, hassasiyet ve doğrusal çalışma aralığı gibi sensör parametreleri araştırıldı. $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO elektrot için $0,18\mu\text{M}$ tayin limiti hesaplandı. Bu LOD değerinin literatürdeki mevcut Ag-tabanlı sensöre kıyasla oldukça iyi bir değer olduğu görülmüştür. $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO elektrot nitrit ortamında bulunabilecek girişim yapabilen (yani nitrit algılamasını baskılayabilen) diğer türlerin bulunduğu ortamda nitrite karşı yüksek seçicilik göstermiştir. Stabilitate, tekrar üretilebilirlik ve seçicilik gibi sensör özellikleri açısından da $\text{Ag@CuBi}_2\text{O}_4$ -rGO modifiye edilmiş elektrot nitrit tayininde başarılı sonuçlar sergilemiştir. Ayrıca salam ve sosis gibi gerçek gıda numunelerinde elde edilen sonuçlar HPLC gibi klasik yöntemler ile rekabet edebilecek seviyededir.

KAYNAKLAR

- Aitken, R. J., Chaudhry, M. Q., Boxall, A. B. A., & Hull, M. (2006). Manufacture and use of nanomaterials: Current status in the UK and global trends. *Occupational Medicine*, 56(5), 300–306. <https://doi.org/10.1093/occmed/kql051>
- Bao, Z., Zhong, H., Li, X., Zhang, A., Liu, Y., Chen, P., Cheng, Z., & Qian, H. (2021). Core-shell Au@Ag nanoparticles on carboxylated graphene for simultaneous electrochemical sensing of iodide and nitrite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 345, 130319. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130319>
- Beykaya, M., & Çağlar, A. (2016). An Investigation on Synthesis of Silver-Nanoparticles (AgNP) and their Antimicrobial effectiveness by using Herbal Extracts. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 16(3), 631–641. <https://doi.org/10.5578/fmbd.34220>
- Blackman, J. A., & Binns, C. (2008). Chapter 1 Introduction. In J. A. Blackman (Ed.), *Handbook of Metal Physics* (Vol. 5, pp. 1–16). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1570-002X\(08\)00201-2](https://doi.org/10.1016/S1570-002X(08)00201-2)
- Cammack, R., Joannou, C. L., Cui, X.-Y., Torres Martinez, C., Maraj, S. R., & Hughes, M. N. (1999). Nitrite and nitrosyl compounds in food preservation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1411(2), 475–488. [https://doi.org/10.1016/S0005-2728\(99\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0005-2728(99)00033-X)
- Cao, D., Nasori, N., Wang, Z., Mi, Y., Wen, L., Yang, Y., Qu, S., Wang, Z., & Lei, Y. (2016). p-Type CuBi2O4: An easily accessible photocathodic material for high-efficiency water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(23), 8995–9001. <https://doi.org/10.1039/C6TA01234E>
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- Chang, Y.-N., Zhang, M., Xia, L., Zhang, J., & Xing, G. (2012). The Toxic Effects and Mechanisms of CuO and ZnO Nanoparticles. *Materials*, 5(12), 2850–2871. <https://doi.org/10.3390/ma5122850>
- Chaudhary, K., Aadil, M., Zulfiqar, S., Ullah, S., Haider, S., Agboola, P. O., Warsi, M. F., & Shakir, I. (2021). Graphene oxide and reduced graphene oxide supported ZnO nanochips for removal of basic dyes from the industrial effluents. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 29(11), 915–928. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1917553>
- Dağcı, K., & Alanyalıoğlu, M. (2016). Preparation of Free-Standing and Flexible Graphene/Ag Nanoparticles/Poly(pyronin Y) Hybrid Paper Electrode for Amperometric Determination of Nitrite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(4), 2713–2722. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10973>
- Della Betta, F., Vitali, L., Fett, R., & Costa, A. C. O. (2014). Development and validation of a sub-minute capillary zone electrophoresis method for determination of nitrate and nitrite in baby foods. *Talanta*, 122, 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.006>

- Devaux, X., Laurent, Ch., & Rousset, A. (1993). Chemical synthesis of metal nanoparticles dispersed in alumina. *Nanostructured Materials*, 2(4), 339–346. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90174-A](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90174-A)
- Doğan, H. Ö. (2019). Ethanol electro-oxidation in alkaline media on Pd/electrodeposited reduced graphene oxide nanocomposite modified nickel foam electrode. *Solid State Sciences*, 98, 106029. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106029>
- Doğan, H. Ö., Ekinici, D., & Demir, Ü. (2013). Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface Science*, 611, 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.01.014>
- Duployer, B., Tenailleau, C., Thimont, Y., Lenormand, P., Barnabé, A., & Presmanes, L. (2020). Preparation and study of CuBi2O4 thin films by RF magnetron sputtering. *Materials Research Bulletin*, 130, 110940. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110940>
- Dutta, S., Ray, C., Sarkar, S., Pradhan, M., Negishi, Y., & Pal, T. (2013). Silver Nanoparticle Decorated Reduced Graphene Oxide (rGO) Nanosheet: A Platform for SERS Based Low-Level Detection of Uranyl Ion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(17), 8724–8732. <https://doi.org/10.1021/am4025017>
- Elbasuney, S., El-Sayyad, G. S., Tantawy, H., & Hashem, A. H. (2021). Promising antimicrobial and antibiofilm activities of reduced graphene oxide-metal oxide (RGO-NiO, RGO-AgO, and RGO-ZnO) nanocomposites. *RSC Advances*, 11(42), 25961–25975. <https://doi.org/10.1039/D1RA04542C>
- Ensafi, A. A., Ahmadi, N., & Rezaei, B. (2015). Electrochemical preparation of CuBi2O4 nanoparticles on nanoporous stainless steel as a binder-free supercapacitor electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, 652, 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.226>
- Friedemann, M. N., Robinson, S. W., & Gerhardt, G. A. (1996). O-Phenylenediamine-Modified Carbon Fiber Electrodes for the Detection of Nitric Oxide. *Analytical Chemistry*, 68(15), 2621–2628. <https://doi.org/10.1021/ac960093w>
- Ge, J., Lei, J., & Zare, R. N. (2012). Protein–inorganic hybrid nanoflowers. *Nature Nanotechnology*, 7(7), Article 7. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.80>
- Ghobadifard, M., Radovanovic, P. V., & Mohebbi, S. (2022). Novel CoFe2O4/CuBi2O4 heterojunction p–n semiconductor as visible-light-driven nanophotocatalyst for C (OH)–H bond activation. *Applied Organometallic Chemistry*, 36(4), e6612. <https://doi.org/10.1002/aoc.6612>
- Glover, A. J., Cai, M., Overdeep, K. R., Kranbuehl, D. E., & Schniepp, H. C. (2011). In Situ Reduction of Graphene Oxide in Polymers. *Macromolecules*, 44(24), 9821–9829. <https://doi.org/10.1021/ma2008783>
- Green, L. C., Wagner, D. A., Glogowski, J., Skipper, P. L., Wishnok, J. S., & Tannenbaum, S. R. (1982). Analysis of nitrate, nitrite, and [15N]nitrate in biological fluids. *Analytical Biochemistry*, 126(1), 131–138. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(82\)90118-X](https://doi.org/10.1016/0003-2697(82)90118-X)
- Griess, P. (1879). Bemerkungen zu der Abhandlung der HH. Weselsky und Benedikt „Ueber einige Azoverbindungen“. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 12(1), 426–428. <https://doi.org/10.1002/cber.187901201117>
- Günay, K., & Leblebici, Z. (2021). Nasturtium officinale R. Br. Bitkisinin yaprak ekstraktı kullanılarak, çinko (Zn) nanopartikülünün (NP) biyosentezi ve nanopartikülün MCF-7 meme kanseri hücreleri üzerine sitotoksik etkisi [MasterThesis, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi]. <http://acikerisim.nevsehir.edu.tr/xmlui/handle/20.500.11787/5461>

- Guo, S., Wen, D., Zhai, Y., Dong, S., & Wang, E. (2010). Platinum Nanoparticle Ensemble-on-Graphene Hybrid Nanosheet: One-Pot, Rapid Synthesis, and Used as New Electrode Material for Electrochemical Sensing. *ACS Nano*, 4(7), 3959–3968. <https://doi.org/10.1021/nn100852h>
- Hahn, N. T., Holmberg, V. C., Korgel, B. A., & Mullins, C. B. (2012). Electrochemical Synthesis and Characterization of p-CuBi₂O₄ Thin Film Photocathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(10), 6459–6466. <https://doi.org/10.1021/jp210130v>
- He, C., Liu, D., & Lin, W. (2015). Nanomedicine Applications of Hybrid Nanomaterials Built from Metal–Ligand Coordination Bonds: Nanoscale Metal–Organic Frameworks and Nanoscale Coordination Polymers. *Chemical Reviews*, 115(19), 11079–11108. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00125>
- Hecht, S. S., Chen, C.-H. B., McCoy, G. D., & Hoffmann, D. (1979). Tobacco Specific N-Nitrosamines: Occurrence, Carcinogenicity, and Metabolism. In *N-Nitrosamines* (Vol. 101, pp. 125–152). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-1979-0101.ch008>
- Hummers, W. S. Jr., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Ikhsan, N. I., Rameshkumar, P., Pandikumar, A., Mehmood Shahid, M., Huang, N. M., Vijay Kumar, S., & Lim, H. N. (2015). Facile synthesis of graphene oxide–silver nanocomposite and its modified electrode for enhanced electrochemical detection of nitrite ions. *Talanta*, 144, 908–914. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.050>
- Jeong, S. H., Hwang, Y. H., & Yi, S. C. (2005). Antibacterial properties of padded PP/PE nonwovens incorporating nano-sized silver colloids. *Journal of Materials Science*, 40(20), 5413–5418. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-4340-2>
- Juárez, B. H., García, P. D., Golmayo, D., Blanco, A., & López, C. (2005). ZnO Inverse Opals by Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*, 17(22), 2761–2765. <https://doi.org/10.1002/adma.200500569>
- Kaladevi, G., Wilson, P., & Pandian, K. (2020). Simultaneous and Selective Electrochemical Detection of Sulfite and Nitrite in Water Sources Using Homogeneously Dispersed Ag Nanoparticles over PANI/rGO Nanocomposite. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(2), 027514. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6973>
- Kaleeswaran, P., Sakthi Priya, T., Chen, T.-W., Chen, S.-M., Kokulnathan, T., & Arumugam, A. (2022). Construction of a Copper Bismuthate/Graphene Nanocomposite for Electrochemical Detection of Catechol. *Langmuir*, 38(33), 10162–10172. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01151>
- Kang, D., Hill, J. C., Park, Y., & Choi, K.-S. (2016). Photoelectrochemical Properties and Photostabilities of High Surface Area CuBi₂O₄ and Ag-Doped CuBi₂O₄ Photocathodes. *Chemistry of Materials*, 28(12), 4331–4340. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01294>
- Kang, X., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., & Lin, Y. (2010). A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol. *Talanta*, 81(3), 754–759. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.009>
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), Article 6042. <https://doi.org/10.1038/318162a0>
- Lang, B. (1975). A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces. *Surface Science*, 53(1), 317–329. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90132-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90132-6)

- Lee, M.-S., Lee, K., Kim, S.-Y., Lee, H., Park, J., Choi, K.-H., Kim, H.-K., Kim, D.-G., Lee, D.-Y., Nam, S., & Park, J.-U. (2013). High-Performance, Transparent, and Stretchable Electrodes Using Graphene–Metal Nanowire Hybrid Structures. *Nano Letters*, 13(6), 2814–2821. <https://doi.org/10.1021/nl401070p>
- Li, Q., Zhou, J., Zhao, S., Li, Y., Chen, C., Tao, K., Liu, R., & Han, L. (2020). Hollow and Hierarchical Cobalt–Metal Organic Framework@CoCr2O4 Microplate Array as a Battery-Type Electrode for High-Performance Hybrid Supercapacitors. *ChemElectroChem*, 7(2), 437–444. <https://doi.org/10.1002/celec.201902015>
- Liveri, V. T. (Ed.). (2006). Methods of Nanoparticle Synthesis in Microheterogeneous Systems. In *Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems* (pp. 115–164). Springer US. https://doi.org/10.1007/0-387-26429-9_4
- Majumdar, D. (2003). The Blue Baby Syndrome: Nitrate poisoning in humans. *Resonance*, 8(10), 20–30. <https://doi.org/10.1007/BF02840703>
- Miller, D. R., Akbar, S. A., & Morris, P. A. (2014). Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 250–272. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.074>
- Mousavi, Z. H., & Shirkhanloo, H. (2009). Spectrophotometric determination of nitrite based on its catalytic effect on the reaction of nuclear fast red and potassium bromate. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74(8–9), 985–992.
- Nagababu, E., & Rifkind, J. M. (2007). Measurement of plasma nitrite by chemiluminescence without interference of S-, N-nitroso and nitrated species. *Free Radical Biology and Medicine*, 42(8), 1146–1154. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2006.12.029>
- Nakabayashi, Y., Nishikawa, M., & Nosaka, Y. (2014). Fabrication of CuBi2O4 photocathode through novel anodic electrodeposition for solar hydrogen production. *Electrochimica Acta*, 125, 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.088>
- Nasraoui, S., Al-Hamry, A., Teixeira, P. R., Ameer, S., Paterno, L. G., Ben Ali, M., & Kanoun, O. (2021). Electrochemical sensor for nitrite detection in water samples using flexible laser-induced graphene electrodes functionalized by CNT decorated by Au nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114893. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114893>
- Nethravathi, P. C., Manjula, M. V., Devaraja, S., Sakar, M., & Suresh, D. (2023). Eco-friendly preparation of Bi2O3, Ag-Bi2O3 and Ag-Bi2O3-rGO nanomaterials and their photocatalytic H2 evolution, dye degradation, nitrite sensing and biological applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 435, 114295. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114295>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., & Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065), Article 7065. <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Nowack, B., & Bucheli, T. D. (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, 150(1), 5–22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006>

- Oberlin, A., Endo, M., & Koyama, T. (1976). Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, 32(3), 335–349. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90115-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90115-9)
- Öznülür, T., Demir, Ü., & Öztürk Doğan, H. (2018). Fabrication of underpotentially deposited Cu monolayer/electrochemically reduced graphene oxide layered nanocomposites for enhanced ethanol electro-oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.065>
- Öztürk, A., & Alanyalıoğlu, M. (2016). Electrochemical fabrication and amperometric sensor application of graphene sheets. *Superlattices and Microstructures*, 95, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.04.039>
- Öztürk Doğan, H., & Kurt Urhan, B. (2022). CuBi₂O₄/Elektro-indirgenmiş Grafen Oksit Nanokompozitlerinin Yeni Bir Elektrokimyasal Teknik Kullanılarak Sentezi ve Karakterizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(2), 223–228. <https://doi.org/10.19113/sdufenbed.1033017>
- Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4(4), Article 4. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>
- Petit, C., Jain, T. K., Billoudet, F., & Pileni, M. P. (1994). Oil in Water Micellar Solution Used to Synthesize CdS Particles: Structural Study and Photoelectron Transfer Reaction. *Langmuir*, 10(12), 4446–4450. <https://doi.org/10.1021/la00024a012>
- Piela, B., Piela, P., & Wrona, P. K. (2002). Oxidation of Nitrite on Solid Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(10), E357. <https://doi.org/10.1149/1.1502691>
- Pierson, H. O., & Pierson, H. O. (1999). *Handbook of chemical vapor deposition* (2nd ed). Noyes Publications.
- Ramachandran, K., Kalpana, D., Sathishkumar, Y., Lee, Y. S., Ravichandran, K., & kumar, G. G. (2016). A facile green synthesis of silver nanoparticles using Piper betle biomass and its catalytic activity toward sensitive and selective nitrite detection. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.033>
- Rao, C. N. R., & Cheetham, A. K. (2001). Science and technology of nanomaterials: Current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry*, 11(12), 2887–2894. <https://doi.org/10.1039/B105058N>
- Reetz, M. T., & Helbig, W. (1994). Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 116(16), 7401–7402. <https://doi.org/10.1021/ja00095a051>
- Samanta, S., Pyne, S., Sarkar, P., Sahoo, G. P., Bar, H., Bhui, D. Kr., & Misra, A. (2010). Synthesis of silver nanostructures of varying morphologies through seed mediated growth approach. *Journal of Molecular Liquids*, 153(2), 170–173. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.02.008>
- Saravanan, J., Ramasamy, R., Therese, H. A., Amala, G., & Kumar, G. G. (2017). Electrospun CuO/NiO composite nanofibers for sensitive and selective non-enzymatic nitrite sensors. *New Journal of Chemistry*, 41(23), 14766–14771. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02073B>
- Sevim, A. M. (2010). *Tetrapirrol türevlerinin kil minerallerine adsorpsiyonu*.
- Shah, A. K., Sahu, T. K., Banik, A., Gogoi, D., Peela, N. R., & Qureshi, M. (2019). Reduced graphene oxide modified CuBi₂O₄ as an efficient and noble metal free photocathode

- for superior photoelectrochemical hydrogen production. *Sustainable Energy & Fuels*, 3(6), 1554–1561. <https://doi.org/10.1039/C9SE00129H>
- Sharma, G., Zhao, Z., Sarker, P., Nail, B. A., Wang, J., Huda, M. N., & Osterloh, F. E. (2016). Electronic structure, photovoltage, and photocatalytic hydrogen evolution with p-CuBi₂O₄ nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(8), 2936–2942. <https://doi.org/10.1039/C5TA07040F>
- Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481–1487. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>
- Thakur, S., Katyal, S. C., & Singh, M. (2009). Structural and magnetic properties of nano nickel–zinc ferrite synthesized by reverse micelle technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.07.009>
- Thomas, V., Yallapu, M. M., Sreedhar, B., & Bajpai, S. K. (2007). A versatile strategy to fabricate hydrogel–silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(1), 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.068>
- Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Hakkı, M., Ersoy, M., Karataş, Ş., & Yazıcı, M. (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafit oksit sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* ISSN: 1301-4048 e-ISSN: 2147-835X, 20, 349–357. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.29009>
- Tok, A. I. Y., Boey, F. Y. C., Dong, Z., & Sun, X. L. (2007). Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-particles. *Journal of Materials Processing Technology*, 190(1), 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.02.042>
- Tufan, B., & Batar, T. (2015). Oysu Grafit Cevheri Flotasyon Parametrelerinin İyileştirilmesi. *SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19. <https://doi.org/10.19113/sdufbed.97179>
- Tung, V. C., Allen, M. J., Yang, Y., & Kaner, R. B. (2009). High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology*, 4(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.329>
- Viana, M. M., Lima, M. C. F. S., Forsythe, J. C., Gangoli, V. S., Cho, M., Cheng, Y., Silva, G. G., Wong, M. S., & Caliman, V. (2015). Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26, 978–984. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150061>
- Wallace, P. R. (1947). The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71(9), 622–634. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
- Wang, F., Chemseddine, A., Abdi, F. F., Krol, R. van de, & Berglund, S. P. (2017). Spray pyrolysis of CuBi₂O₄ photocathodes: Improved solution chemistry for highly homogeneous thin films. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), 12838–12847. <https://doi.org/10.1039/C7TA03009F>
- Wang, Z. L., Liu, Y., & Zhang, Z. (Eds.). (2002). Microemulsions. In *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials* (pp. 1–25). Springer US. https://doi.org/10.1007/0-387-23814-X_1
- Wang, Z., Liao, F., Guo, T., Yang, S., & Zeng, C. (2012). Synthesis of crystalline silver nanoplates and their application for detection of nitrite in foods. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 664, 135–138. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.11.006>

- Wang, Z., Zhou, X., Zhang, J., Boey, F., & Zhang, H. (2009). Direct Electrochemical Reduction of Single-Layer Graphene Oxide and Subsequent Functionalization with Glucose Oxidase. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(32), 14071–14075. <https://doi.org/10.1021/jp906348x>
- Wu, Y. H., Yu, T., & Shen, Z. X. (2010). Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications. *Journal of Applied Physics*, 108(7), 071301. <https://doi.org/10.1063/1.3460809>
- Xu, N., Li, F., Gao, L., Hu, H., Hu, Y., Long, X., Ma, J., & Jin, J. (2018). Polythiophene coated CuBi₂O₄ networks: A porous inorganic–organic hybrid heterostructure for enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(4), 2064–2072. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.036>
- Yu, H., Chen, M., Rice, P. M., Wang, S. X., White, R. L., & Sun, S. (2005). Dumbbell-like Bifunctional Au–Fe₃O₄ Nanoparticles. *Nano Letters*, 5(2), 379–382. <https://doi.org/10.1021/nl047955q>
- Yuvaraj, S., Karthikeyan, K., Kalpana, D., Lee, Y. S., & Selvan, R. K. (2016). Surfactant-free hydrothermal synthesis of hierarchically structured spherical CuBi₂O₄ as negative electrodes for Li-ion hybrid capacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 469, 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.060>
- Zhang, J., & Jiang, Y. (2015). Preparation, characterization and visible photocatalytic activity of CuBi₂O₄ photocatalyst by a novel sol–gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(6), 4308–4312. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2983-6>
- Zhang, L., Yuan, F., Zhang, X., & Yang, L. (2011). Facile synthesis of flower like copper oxide and their application to hydrogen peroxide and nitrite sensing. *Chemistry Central Journal*, 5(1), 75. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-75>
- Zhang, Q. L., O'Brien, S. C., Heath, J. R., Liu, Y., Curl, R. F., Kroto, H. W., & Smalley, R. E. (1986). Reactivity of large carbon clusters: Spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(4), 525–528. <https://doi.org/10.1021/j100276a001>
- Zhao, X., Li, N., Jing, M., Zhang, Y., Wang, W., Liu, L., Xu, Z., Liu, L., Li, F., & Wu, N. (2019). Monodispersed and spherical silver nanoparticles/graphene nanocomposites from gamma-ray assisted in-situ synthesis for nitrite electrochemical sensing. *Electrochimica Acta*, 295, 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.039>

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Ömer Faruk ALBAYRAK
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Kelkit Düz Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi Beslenme Ve Diyetetik
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi Nanobilim Ve Nanomühendislik
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	Orta
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	Sağlık-Sen
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
Ag nanoparticles-decorated CuBi ₂ O ₄ -rGO electrodes as an amperometric sensor for electrochemical determination of nitrite, Synthetic Metals, 298 (2023) 117445.	