

**AMİNOFENİLBENZİMİDAZOLLERİN SENTEZİ,
ELEKTROPOLİMERİZASYONU VE MODİFİYE
ELEKTRODUNUN ENZİMSİZ H₂O₂ SENSÖRÜ OLARAK
KULLANIMI**

**SYNTHESIS AND ELECTROPOLYMERIZATION OF
AMINOPHENYLBENZIMIDAZOLES, AND USAGE OF
MODIFIED ELECTRODE AS AN ENZYM FREE H₂O₂
SENSÖR**

MİNE ŞEN TEKER

PROF. DR. NURAN ÖZÇİÇEK PEKMEZ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2018

MINE ŞEN TEKER'in hazırladığı “Aminofenilbenzimidazollerin sentezi, elektropolimerizasyonu ve modifiye elektrodunun enzimsiz H_2O_2 sensörü olarak kullanımı” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Muzaffer CAN

Başkan



Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ

Danışman



Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU

Üye



Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Üye



Prof. Dr. Uğur TAMER

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin / raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma ama iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir. ⁽¹⁾
- o Enstitü/Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 6 Ay ertelenmiştir. ⁽²⁾
- o Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir. ⁽³⁾

20/11/2018

Mine ŞEN TEKER

“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”

- (1) Madde 6. 1. Lisansüstü teze ilgili patent başvurusu yapılması veya patent alma sürecinin devam etmesi durumunda, tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu iki yıl süre ile tezin erişime açılmasının ertelenmesine karar verebilir.
- (2) Madde 6. 2. Yeni teknik, materyal ve metotların kullanıldığı, henüz makaleye dönüşmemiş veya patent gibi yöntemlerle korunmamış ve internetten paylaşılması durumunda 3. Şahıslara veya kurumlara haksız kazanç imkanı oluşturabilecek bilgi ve bulguları içeren tezler hakkında tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü ve fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile altı ayı aşmamak üzere tezin erişime açılması engellenebilir.
- (3) Madde 7. 1. Ulusal çıkarları veya güvenliği ilgilendiren, emniyet, istihbarat, savunma ve güvenlik vb. konulara ilişkin lisansüstü tezlerle ilgili gizlilik kararı, tezin yapıldığı kurum tarafından verilir*. Kurum ve kuruluşlarla yapılan işbirliği protokolü çerçevesinde hazırlanan lisansüstü tezlere ilişkin gizlilik kararı ise, ilgili kurum ve kuruluşun önerisi ile enstitü veya fakültenin uygun görüşü üzerine üniversite yönetim kurulu tarafından verilir. Gizlilik kararı verilen tezler Yükseköğretim Kuruluna bildirilir.
Madde 7. 2. Gizlilik kararı verilen tezler gizlilik süresince enstitü veya fakülte tarafından gizlilik kuralları çerçevesinde muhafaza edilir, gizlilik kararının kaldırılması halinde Tez Otomasyon Sistemine yüklenir.

* Tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu tarafından karar verilir.

Canım Eşim Abdullah TEKER

ve

Kızlarım Elif TEKER ile Umay TEKER'e,

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

19/11/2018



Mine ŞEN TEKER

ÖZET

AMİNOFENİLBENZİMİDAZOLLERİN SENTEZİ, ELEKTROPOLİMERİZASYONU VE MODİFİYE ELEKTRODUNUN ENZİMSİZ H₂O₂ SENSÖRÜ OLARAK KULLANIMI

Mine ŞEN TEKER

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ

Kasım 2018, 116 sayfa

Bu çalışmada, anilin ve benzimidazol halkalarını içeren, 2-(2-aminofenil) benzimidazol (2AB) ve 2-(3-aminofenil) benzimidazol (3AB) monomerlerinin kimyasal olarak sentezi gerçekleştirilmiştir. Monomerlerin asetonitril çözeltisinde Pt ve çeşitli karbon elektrotlar üzerine elektrokimyasal yükseltgenme yoluyla polimerleştirilmiştir. Literatürde ilk kez, içine AuNP hapsedilmiş P2AB polimeri, kalem ucu grafit elektrot (PGE) yüzeyine sentezlenmiştir. Kaplanmış elektrotlar üzerindeki filmler Taramalı Elektron Mikroskobu, X-Işını Kırınım spektroskopisi, Enerji Dağılımlı X ışını spektroskopisi, Yüzey Zenginleştirilmiş Raman spektroskopisi, Fourier Dönüşümlü Infrared spektroskopisi ve UV-Vis spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Enzim içermeyen bir sensör olarak hazırlanan poli(2-(2-aminofenil) benzimidazol)/altın nanopartikül (P2AB/AuNP) kaplanmış PGE, H₂O₂ tayini için kullanılmıştır. P2AB ile AuNP'lerin, H₂O₂ indirgenmesinde elektrokatalitik aktiviteyi artırıcı davranış gösterdiği belirlenmiştir. Hazırlanan modifiye elektrodun analitik performansı, pH 6.5'te 100 mM fosfat tampon çözeltisinde, amperometrik i-t yöntemiyle değerlendirilmiştir. Kararlı hal akımına karşı H₂O₂ derişimi, -0.8 V da 3.67×10^{-5} M LOD değeri ile 0.06 ile 100 mM ($R^2=0.992$) aralığında doğrusal olduğu ve askorbik asit, dopamin, ürik asit ve glikozun girişim yapmadığı belirlenmiştir. Perakende olarak satılan saç

oksidantının amperometrik analiziyle H₂O₂ içeren örneklerde uygulanabilirliği denenmiştir. Sonuçlar, P2AB/AuNP/PGE elektrodunun H₂O₂'in kantitatif tayininde kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal Sensör, Poli(2-(2-aminofenil)benzimidazol), Altın Nanopartikül, Kalem ucu grafit elektrot, Hidrojen peroksit.



ABSTRACT

SYNTHESIS AND ELECTROPOLYMERIZATION OF AMINOPHENYLBENZIMIDAZOLES, AND USAGE OF MODIFIED ELECTRODE AS AN ENZYM FREE H₂O₂ SENSOR

Mine ŞEN TEKER

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ

November 2018, 116 pages

In this study, chemical synthesis of 2-(2-aminophenyl)benzimidazole (2AB), 2-(3-aminophenyl)benzimidazole (3AB) monomers containing aniline and benzimidazole rings was carried out. Polymerization of the monomers in an acetonitrile solution by electrochemical oxidation platinum and on various carbon electrodes. P2AB/AuNP and P2AB were successfully synthesized electrochemically on PGE in acetonitrile for the first time. The coatings were characterized by Scanning Electron Microscopy, X-ray diffraction spectroscopy, Energy dispersive X ray spectroscopy, Surface enhanced Raman spectroscopy, Fourier Transform Infrared spectroscopy and UV-Vis spectroscopy. A poly(2-aminophenylbenzimidazole)/ gold nanoparticles (P2AB/AuNP) coated disposable pencil graphite electrode (PGE) was fabricated as an enzyme-free sensor for the H₂O₂ determination. AuNP interacted with P2AB as carrier enhances the electrocatalytic activity towards reduction of H₂O₂. The analytical performance was evaluated in a 100 mM phosphate buffer solution at pH 6.5 by amperometry. The steady state current vs. H₂O₂ concentration is linear in the range of 0.06 to 100 mM ($R^2 = 0.992$) with a limit of detection 3.67×10^{-5} M at -0.8 V and no interference is caused by ascorbic acid, dopamine, uric acid, and glucose. Applicability in samples containing H₂O₂ was examined by the amperometric

analysis in commercially available hair oxidant solution. The results demonstrate that P2AB/AuNPs/PGE has potential applications as a sensing material for quantitative determination of H_2O_2 .

Keywords: Electrochemical sensor, Poly(2-(2-aminophenyl)benzimidazole), Gold nanoparticles, Pencil graphite electrode, Hydrogen peroxide.



TEŞEKKÜRLER

Her konuda ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yanımda olan çok değerli danışmanım Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Değerli hocam Prof. Dr. Kadir PEKMEZ'e hiçbir zaman yardımını esirgemediği için çok teşekkür ederim.

Yorum ve değerlendirmeleri ile çalışmama katkıda bulunan Tez İzleme Jüri üyelerim, değerli hocalarım Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU ve Prof. Dr. Uğur TAMER'e teşekkür ederim.

014 D12 601 001 805 nolu proje ile tez çalışmalarımın yürütülmesi için sağladığı maddi destekten dolayı Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Ana Bilim Dalının Elektrokimya Araştırma Grubu değerli üyelerine desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Her konuda sabırla, yardımını esirgemeyen Uzman Erhan KARACA'ya teşekkür ederim.

Desteği ve dostluğunu her zaman hissettiğim canım arkadaşım Arş. Gör. Dr. Melek GÜÇÖĞLU'na teşekkür ederim.

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım aileme, babam Abdullah ŞEN'e, annem Hatice ŞEN'e, kardeşim Aziz ŞEN'e, her koşulda yanımda olan, sabırla ve ilgiyle bana destek veren sevgili eşim Abdullah TEKER'e ve gülen gözleriyle her zaman neşe ve huzur kaynağım olan kızlarım Elif TEKER ve Umay TEKER'e yürekten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜRLER.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. İletken polimerler	3
2.1.1. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması	5
2.1.1.1. Katkılama	5
2.1.1.2. Yük depolanması	7
2.1.2. İletken polimerlerin sentezi	9
2.1.3. İletken polimerlerin uygulamaları	9
2.1.4. Polianilin.....	11
2.1.5. Polibenzimidazol	12
2.2. Elektrokimyasal Sensörler.....	15
2.2.1. Nanopartikül tabanlı elektrokimyasal sensorler	15
2.2.1.1. Altın nanopartiküller ve PGE modifikasyonu	16
2.2.1.2. Nanopartikül ve İletken Polimerler kullanarak PGE modifikasyonu.....	20
2.3. Nanopartiküller ve iletken polimerler kullanılarak hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) tayini	22
2.4. Karakterizasyon yöntemleri	25
2.4.1. Elektrokimyasal yöntemler.....	25
2.4.1.1. Dönüşümlü Voltametri	25
2.4.1.2. Amperometri.....	26
2.4.1.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	27
2.4.2. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis).....	28
2.4.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	28

2.4.4. Yüzey Zenginleştirilmiş Raman spektroskopisi (SERS).....	29
2.4.5. X-ışını Kırınımı Yöntemi (XRD)	29
2.4.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı X- ışını Spektroskopisi (EDX)	30
2.4.7. İletkenliğin dört uç tekniği ile ölçülmesi.....	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Deney Koşulları.....	33
3.1.1. Cihazlar.....	33
3.1.2. Elektrokimyasal Hücre ve elektrotlar	33
3.2. Reaktifler	35
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1. Monomerlerin Kimyasal Sentezi	36
4.2. Platin elektrot yüzeyinde monomerlerin elektropolimerizasyonu ile P2AB ve P3AB polimerlerinin elektrokimyasal davranışları	37
4.3. Çeşitli karbon elektrotları üzerine 2AB monomerinin elektropolimerizasyonu ve elektrokimyasal davranışları.....	43
4.4. P2AB/AuNP modifiye PGE elektrodun hazırlanması.....	45
4.5. Polimerlerin Karakterizasyonu	49
4.5.1. P2AB/PGE ve P2AB/AuNP/PGE modifiye elektrotların spektroskopik karakterizasyonları.....	49
4.5.2. P2AB/PGE ve P2AB / AuNP/PGE modifiye elektrotların SEM-EDX yöntemleri ile yüzey karakterizasyonları	54
4.5.3. Kuru iletkenlik.....	60
4.5.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	60
4.6. P2AB/AuNP/PGE ile H ₂ O ₂ tayini	62
4.6.1. P2AB/AuNP filmin H ₂ O ₂ ile etkileşimin incelenmesi	62
4.6.2. H ₂ O ₂ in P2AB/AuNP/PGE ile tayini için optimizasyon çalışmaları	67
4.6.3. P2AB/AuNP/PGE ile H ₂ O ₂ tayini için yöntem validasyonu.....	76
4.6.4. Gerçek örnekte H ₂ O ₂ in P2AB/AuNP/PGE ile tayini	80
5. SONUÇLAR.....	81
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. İletken polimer örnekleri	5
Şekil 2.2. PPy ve PANI nin nötral, polaron ve bipolaron moleküler yapıları	8
Şekil 2.3. İletken polimerlerin temel kullanım alanları.	10
Şekil 2.4. Benzimidazolün molekül yapısı.	13
Şekil 2.5. Polibenzimidazolün molekül yapısı.	14
Şekil 2.6. Metal nanopartiküller ile polimerlerin bir araya getirilme yöntemleri.....	20
Şekil 2.7 AuNP lerin boyutunun a) yüzey alanı ve b) katalitik aktivite üzerine etkileri	24
Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametrde tipik bir voltamogram gösterimi	25
Şekil 2.9. Karıştırılan kararlı hal akımına ulaşmış sistemde artan derişimde analit ilavesiyle elde edilen tipik bir amperometrik i-t eğrisi.	26
Şekil 2.10. Çözelti elektrot sisteminin empedans ölçüm ve karakterizasyonu için akış diyagramı.....	27
Şekil 2.11 X-ışınları kırınımı, Bragg yasası.	30
Şekil 2.12 Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü.	31
Şekil 2.13 Dört uç tekniğinin şematik gösterimi.	32
Şekil 3.1. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan potansiyostatlar.	33
Şekil 3.2 elektrokimyasal hücre.....	34
Şekil 3.3. Kullanılan çeşitli çalışma elektrotları.....	34
Şekil 4.1. 2-(2-aminofenil) benzimidazol (2AB) ve 2-(3-aminofenil) benzimidazol (3AB) monomerinin kimyasal sentezleri.	37
Şekil 4.2. 50 mM 2AB / 100 mM TBAP ile 25, 50, 75 mM HClO ₄ içeren çözeltilerin -1.0 V ile 1.2, 2.0, 2.4 V potansiyel aralıklarında biriktirilen P2AB filmlerinin boş çözelti voltomagramları kullanılarak oluşturulan üst potansiyele karşı (a) akım _{ind} ve (b) akım _{yük} grafikleri.	38
Şekil 4.3. 50 mM 3AB / 100 mM TBAP ile 25, 50, 75 mM HClO ₄ içeren çözeltilerin -1.0 ile 1.2, 2.0, 2.4 V potansiyel aralıklarında biriktirilen P3AB filmlerinin boş çözelti voltomagramları kullanılarak oluşturulan üst potansiyele karşı (a) akım _{ind} ve (b) akım _{yük} grafikleri.	38
Şekil 4.4. 50 mM 2AB / 0.100 M TBAP ile 75 mM HClO ₄ içeren içeren asetonitril çözeltisinde 20 döngü tarama yapılarak biriktirilen P2AB filminin sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogram, ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	39

Şekil 4.5. 50 mM 3AB / 0.100 M TBAP ile 75 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisinde 20 döngü tarama yapılarak biriktirilen P3AB filminin sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogramlar, ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	40
Şekil 4.6. 50 mM 2AB / 100 mM TBAP ile 75 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisinde tarama yapılarak biriktirilen (a) P2AB (b) P3AB filmlerinin boş çözeltide (asetonitril / 100 mM TBAP) -2.0 ile 2.0 V arasında alınan çok döngülü voltamogramlarını, ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	41
Şekil 4.7. 2AB monomerinin polimerizasyon mekanizması.	42
Şekil 4.8. P2AB filminin, 50 mM 2AB / 100 mM TBAP / 75 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisinde grafit, camısı karbon, kalem ucu grafit elektrotların -1.0 ile 1.9 V arasında 20 döngü ile biriktirilmesi esnasında alınan çok döngülü voltamogramları ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). ..	44
Şekil 4.9. Şekil 4.8 de verilen P2AB kaplanmış elektrotların boş çözeltide, -1.0 ile 1.9 V arasında alınan çok döngülü voltamogramları ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	44
Şekil 4.10. 100 mM 2AB / 75 mM HClO ₄ / 100 mM TBAP içeren asetonitril (polimerizasyon) çözeltilerinin (a) H ₂ AuCl ₄ yokken, (b) 10 mM H ₂ AuCl ₄ varken alınan UV–Vis spektrumları.	45
Şekil 4.11. 100 mM 2AB / 100 mM TBAP / 75 mM HClO ₄ ve 10 mM H ₂ AuCl ₄ içeren asetonitril çözeltisinde 5 döngü tarama yapılarak biriktirilen P2AB filmlerinin sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogramları, ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	46
Şekil 4.12. (A) (a) P2AB ve (b) P2AB/ AuNP filmlerinin -1.0 ile 1.4 V aralığında sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogramları (B) (a) P2AB (b) P2AB/AuNP ve (c) çıplak kalem ucu grafit elektrodun pH 6.5 PBS çözeltisinde alınan çok döngülü voltamogramları, ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	48
Şekil 4.13. 100 mM 2AB / 75 mM HClO ₄ / 100 mM TBAP ve (a) H ₂ AuCl ₄ içermeyen (b) 10 mM H ₂ AuCl ₄ içeren polimerizasyon çözeltilerinden sırasıyla P2AB ve P2AB/AuNP kaplanmış ITO elektrotların UV–Vis spektrumları.	49
Şekil 4.14. P2AB/AuNP/PGE nin XRD spektrumu.	50
Şekil 4.15. A) (a) Çıplak PGE ve (b) P2AB (c) P2AB/AuNP filmleri kaplanmış PGE’lerin, B) 2AB monomerinin FTIR spektrumları.	52
Şekil 4.16. (a) Çıplak PGE ve (b) P2AB (c) P2AB / AuNP filmleri kaplanmış PGE’lerin RAMAN spektrumları.	53
Şekil 4.17. Nötral P2AB kaplanmış PGE nin (a) 20000x (b)50000x (c)100000x ölçeklendirilmiş FESEM görüntülülere.	55
Şekil 4.18. P2AB kaplanmış PGE nin (a) 20000x (b)50000x (c)100000x ölçeklendirilmiş FESEM görüntülülere.	56
Şekil 4.19. Nötral P2AB kaplanmış PGE’nin EDX spektrumu.	57
Şekil 4.20. P2AB kaplanmış PGE’nin EDX spektrumu.	57

Şekil 4.21. P2AB/AuNP kaplanmış PGE'nin (a) 50000x (b) 250000x ile 20000x ölçeklendirilmiş (c) SEM-SE (d) SEM-BSE, FESEM görüntüleri.	58
Şekil 4.22. P2AB/AuNP kaplanmış PGE'nin EDX spektrumu.....	59
Şekil 4.23. P2AB/AuNP kaplanmış PGE'nin EDX Au ve N haritalamaları.....	59
Şekil 4.24. (a) Çıplak (b) P2AB ve (c) P2AB/AuNP kaplanmış elektrotların A) açık devre potansiyellerinde pH 6.5 fostat tampon çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğriler (içindeki şekil faz açısı-log(frekans) (Bode eğrileri)) B) empedans davranışına uygun olan eşdeğer devre modelleri.	61
Şekil 4.25. (a) P2AB/PGE (b) P2AB/AuNP/PGE (c) çıplak PGE'lerin pH 6.5 PBS'de 1.0 mM H ₂ O ₂ varlığında alınan voltamogramları (noktalı voltamogramlar (aynı renk ile gösterilen voltamogramların H ₂ O ₂ yokken alındığındaki halleri, yani Şekil 4.12B verilen boş çözelti davranışları, karşılaştırmak için verilmiştir), ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$)).	63
Şekil 4.26. Çıplak Altın elektrodun pH 6.5 PBS de A) 1.0 mM dan 20.0 mM a kadar artan derişimde H ₂ O ₂ eklendikten sonra alınan B) 5 dk N ₂ , CO ₂ , kuru hava ve O ₂ geçirildikten sonra ve azot atmosferinde 1.0 mM H ₂ O ₂ ilave edildikten sonra alınan voltamogramlar, ($v=100 \text{ mVs}^{-1}$).....	65
Şekil 4.27. P2AB/AuNP/PGE'nin H ₂ O ₂ 'ye amperometrik cevabının şematik gösterimi... 66	66
Şekil 4.28. Kalem ucu grafit elektrot, camısı karbon elektrot ve grafit elektrot yüzeyine kaplanmış P2AB/AuNP filmi ile modifiye edilmiş elektrotlar üzerinde pH 6.5 PBS, -0.8 V da giderek artan derişimlerde (0.5 mM-10 mM) H ₂ O ₂ ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri.	67
Şekil 4.29. -0.1 V ile 1.4 V arasında 5 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen P2AB/AuNP kaplanmış PGE üzerinden -0.8 V da 0.5–20 mM arasında giderek artan derişimlerde H ₂ O ₂ ekleyerek elde edilen amperometrik i-t eğrilerindeki akım değerlerinin fosfat tamponunun pH sına göre değişimi.	68
Şekil 4.30. -1.0 V ile 1.4 V, 1.6 V, 1.8 V arasında değişen potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltametri kullanılarak PGE yüzeyine biriktirilen P2AB/AuNP filminin giderek artan derişimde (0.5 mM-10 mM) H ₂ O ₂ ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri.	69
Şekil 4.31. 100 mM 2AB, 100 mM TBAP, 75 mM HClO ₄ ile 5 mM ve 10 mM HAuCl ₄ varlığındaki polimerizasyon çözeltileri kullanılarak hazırlanan polimer filmlerin -0.8 V da filminin giderek artan derişimde 0.5 mM–6.0 mM H ₂ O ₂ ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri.	70
Şekil 4.32. Optimum koşullarda P2AB/2AB kaplanmış kalem ucu grafit elektrodu ile 100 mM pH 6.5 PBS de a) 0.2 V, 0.4 V, 0.6 V, 0.8 V ve (b) -0.2 V, -0.4 V, -0.6 V, -0.8 V, -0.9 V da giderek artan derişimlerde H ₂ O ₂ ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri.....	71
Şekil 4.33. 4.0 mM H ₂ O ₂ içeren 100 mM pH 6.5 PBS çözeltisinde -1.0 ile 1.0 V potansiyel aralığında; 5, 10 ve 20 döngü ile kaplanmış P2AB/AuNP filmlerin dönüşümlü voltamogramları, ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	73

Şekil 4.34. 5, 10 ve 20 döngü ile kaplanmış P2AB/AuNP filmler üzerinden, 0.5 mM–10 mM aralığında giderek artan derişimde H_2O_2 ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri..	74
Şekil 4.35. Kalem ucu grafit elektrot yüzeyine 5 ve 10 döngü ile kaplanmış P2AB/AuNP filmlerinin FESEM görüntüleri.	74
Şekil 4.36. Nötral P2AB, P2AB, P2AB/AuNP kaplanmış kalem ucu grafit elektrotlar ve çıplak Au ve kalem ucu grafit elektrotlar üzerinde pH 6.5 PBS de, - 0.8 V da 0.5 mM-20 mM aralığında giderek artan derişimlerde H_2O_2 ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri.....	76
Şekil 4.37. P2AB/AuNP kaplanmış kalem ucu grafit elektrodun, H_2O_2 için elde edilen kalibrasyon grafiğinin hata çubuklarıyla gösterimi.	77
Şekil 4.38. P2AB/2AB kaplanmış kalem ucu grafit elektroduna 50 mM sırasıyla H_2O_2 , ürik asit, dopamin, askorbik asit ve glikoz ekledikten sonra elde edilen amperometrik i-t eğrisi.	79
Şekil 4.39. P2AB/AuNP/PGE elektrodun tekrar edilebilirliği.	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. İletken polimer, metal ve yalıtkanların tipik özelliklerinin karşılaştırılması [47].	6
Çizelge 2.2. Çeşitli katkı iyonları ve onların elektrolit kaynakları.....	6
Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	35
Çizelge 4.1. Nötral P2AB, P2AB ve P2AB/AuNP kaplanmış kalem ucu elektrotların EDX analizi ile elde edilen element bileşimleri.	60
Çizelge 4.2. (a) Çıplak PGE ve (b) P2AB (c) P2AB/AuNP ile kaplanmış modifiye PG elektrotların açık devre potansiyellerinde pH 6.5 fostat tampon çözeltisinde alınan Nyquist eğrilerinden elde edilen empedans parametreleri.	62
Çizelge 4.3. P2AB/AuNP kompozit film kaplanmış elektrodun validasyon parametreleri.	78
Çizelge 4.4. P2AB/AuNP/PGE H ₂ O ₂ biyosensörünün nanopartiküllere dayalı diğer amperometrik biyosensörler ile karşılaştırılması.....	78
Çizelge 4.5. Saç boyalarında kullanılan, fosforik asit ve sodyum salisilat içeren oksidantta standart ekleme yöntemi ile H ₂ O ₂ tayin sonuçları (n=3).....	80

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Akım (Amper)
V	Volt
2θ	Kırınım Açısı
E	Potansiyel
mM	Milimolar
mA	Miliamper
μM	Mikromolar
λ	Dalga boyu
χ^2	ki kare (chi square)
S	Siemens
Pt	Platin
Au	Altın
eV	Elektron volt
R	Direnç
CPE	Faz elementi
Z	Empedans

Kısaltmalar

CV	Dönüşümlü Voltametri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
XRD	X-Işınları Kırınım Difraktometresi
SCE	Doygun Kalomel Elektrot
ITO	İndiyum kalay oksit
TBAP	Tetrabutylamonyum perklorat
2AB	2-(2-aminofenil)benzimidazol
3AB	2-(3-aminofenil)benzimidazol
P2AB	Poli(2-(2-aminofenil)benzimidazol)
P3AB	Poli (2-(3-aminofenil)benzimidazol)
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
AuNP	Altın nanopartikül
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi
SERS	Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
PANI	Polianilin
PPy	Polipirol
DC	Doğru akım
AC	Alternatif akım
HRP	Yaban turpu peroksidaz
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyon spektroskopi

1. GİRİŞ

İletken polimerler, kimyasal yapılarındaki esnekliği, geniş yüzey alanı, elektriksel iletkenliği, kimyasal seçiciliği, mükemmel biyo-uyumluluğu ve redoks karakteristikleri nedeni ile ümit verici malzemelerdir [1, 2]. Bu polimerler, elektrokimyasal biriktirmede uygulanan polimerizasyon parametreleri değiştirilerek, elektrot yüzeyinde morfoloji kontrolü, tekrarlanabilirlik, film kararlılığı gibi birçok konuda kimyasal polimerizasyona göre avantaj sağlamaktadır [3].

Benzimidazoller beş üyeli imidazol ile altı üyeli benzenin temel yapısal özelliklerini paylaşan heterosiklik aromatik bileşiklerin bir sınıfıdır. Benzimidazoller antitümör, antibakteriyel ajanlar ve korozyon inhibisyonu gibi uygulama alanlarının yanında, donör olarak amin azotu ve akseptör olarak imin azotu içermesi nedeniyle yakıt hücresi çalışmalarında da oldukça ilgi görmektedir [4-7]. Benzimidazol ve süstitüe benzimidazollerin, makromoleküllerin konjugasyonunu ve iletkenliğini artırarak, elektroaktif polimerler oluşturduğu bilinmektedir [8]. Polibenzimidazoller, olağanüstü kimyasal direnç, mükemmel mekanik dayanıklılık ve termal kararlılığa sahip polimerlerdir [9, 10]. Bunların yanında asitle katkıldığında proton iletkeni olarak davrandığı tespit edilmiştir [11, 12].

Hidrojen peroksit (H_2O_2), endüstriyel, çevresel, atık su arıtma, tekstil ve sanayi ürünleri, dezenfektanlar, diş beyazlatma ürünleri ve saç boyaları gibi birçok alanda öneme sahip bir bileşiktir. Kapsamlı uygulamalarından dolayı H_2O_2 'nin elektrokimyasal tayini son yıllarda büyük ilgi görmüştür [7]. Örneğin, saç boyası oksidant kreminde H_2O_2 'nin enzimatik olmayan tayini için Pt nanopartikül modifiye kalem ucu grafit elektrot (PGE) hazırlanmıştır [13]. Benvidi tarafından yapılan bir çalışmada [14], $CuFe_2O_4$ nanopartikül içeren karbon pasta elektrot esaslı voltametrik sensör, H_2O_2 'nin elektrokatalitik indirgenmesi için tasarlanmış olup; süt, yeşil çay, saç boyası kreminde ve ağız yıkama çözeltisi örneklerinde diferansiyel puls voltametrisi ile H_2O_2 analizi yapılmıştır. Başka bir çalışmada, piyasada bulunan klinik lens temizleme solüsyonlarında altın nanopartikül ve bakır ile çapraz bağlı pektin ($CuCP-AuNP$) kaplaması esas alınarak H_2O_2 tayini için bir amperometrik sensör hazırlanmıştır [15]. Bunun yanında bazı biyolojik reaksiyonlarda yer alan H_2O_2 sayesinde çeşitli biyolojik moleküllerin tayini de gerçekleştirilebilir [16, 17]. Enzim esaslı H_2O_2 biyosensörleri, yüksek enzim maliyetleri,

karmaşık elektrot hazırlama süreçleri ve kararsız performansları gibi bazı problemlere sahiptir [18, 19].

Son yıllardaki çalışmalarda, H_2O_2 sensörlerinde elektrotların büyük yüzey-hacim oranı, yüksek elektrik iletkenliği ve yüzey reaksiyonu aktiviteleri nedeniyle malzemelerin metal nanopartiküllerle bir araya getirilmesi büyük ilgi görmüştür [20-22]. Özellikle altın nanopartiküller (AuNP), analiz edilen maddeler ve elektrot yüzeyleri arasında doğrudan elektron transferine izin verebilen çevre dostu bir ortam sağlayabilmektedir [23-25]. AuNP'ler, farklı parametreler ve koşullar altında çeşitli indirgen ve kararlı hale getiren reaktiflerin eklenmesi sonucu $HAuCl_4$ ' ın sulu çözeltisinin indirgenmesiyle sentezlenebilir [26, 27]. Literatürde AuNP lerin bazı enzimatik olmayan H_2O_2 sensörleri yer almakla birlikte halen bu sensörlerin geliştirilmesi için çalışmalar sürdürülmektedir [28-30].

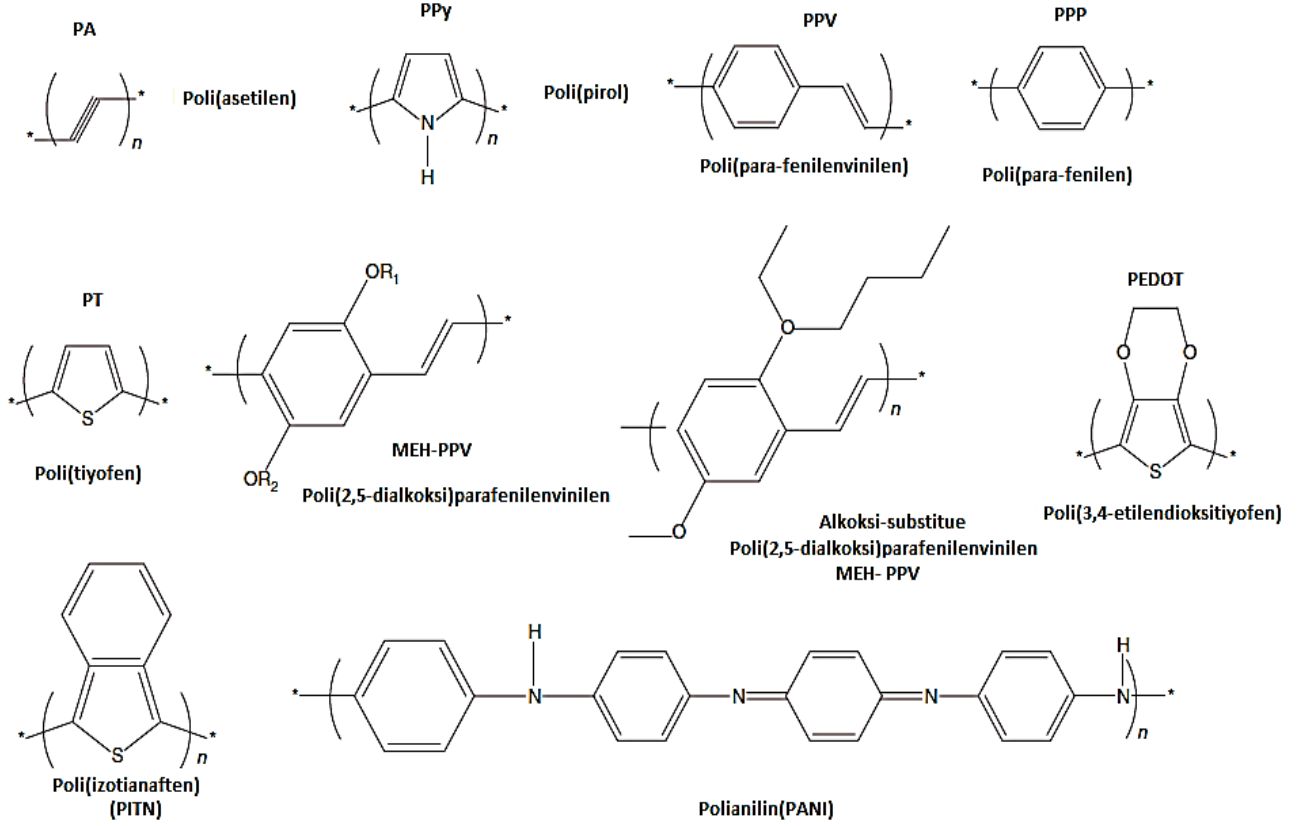
Literatürde henüz 2-(2-aminofenil) benzimidazolün ve 2-(3-aminofenil) benzimidazolün elektropolimerizasyonu ve ayrıca susuz ortamda stabilizör eklemeden $HAuCl_4$ 'den AuNP lerin eldesi ile poli(2-(2-aminofenil)benzimidazol)/altın nanopartikül (P2AB/AuNP) modifiye elektrodu hazırlanması ve H_2O_2 sensörü olarak kullanımı ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, ilk kez asetonitril ortamında AuNP varlığında 2-(2-aminofenil) benzimidazol, tek kullanımlık kalem ucu grafit elektrodu yüzeyine elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş ve P2AB/AuNP kompozit kaplanarak hazırlanan elektrot, H_2O_2 'in amperometrik analizinde kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken polimerler

Polimerler yeryüzünde en çok kullanılan, çok yönlü malzemelerdir. Bu onların diğer malzemelere kıyasla esneklik, işlenebilirlik, çevresel kararlılık, düşük maliyet, düşük ağırlık vb. gibi sahip oldukları avantajlardan kaynaklanmaktadır. Polimerler, düzenli bir dizi içinde çok sayıda reaktif küçük molekülün tekrarlayan birimlerinden oluşan makromoleküllerdir. Örnek olarak polietilen polimerinde etilen, polimer zinciri boyunca tekrar eden birimdir. Genel olarak, polimerler küçük moleküler bileşiklerden boyut olarak ve molekül ağırlığı olarak milyonlarca kat daha ağırdır. Polimerlerin büyük bir yüzdesini genellikle karbon ve hidrojen atomları oluştururken küçük bir yüzdesini ise azot, oksijen, kükürt, fosfor, halojenler, vb. gibi bazı heteroatomlar oluşturur. Polimerlerin özellikleri kimyasal bileşimlerine, moleküler yapısına, molekül ağırlığına, molekül ağırlık dağılımına, moleküler kuvvetlere ve morfolojisine bağlıdır. Genellikle bu malzemeler bakır telleri çevrelemek ve insanların elektrikle doğrudan temas etmesini engelleyen elektrikli cihazların dış yapılarını üretmek için kullanılmıştır. Gelişmiş ülkelerde polimerler, elektrik teli, yalıtım eldivenleri, yalıtım anahtarları, elektronik devre levhaları üzerinde yalıtkan kaplamalar, düşük dielektrik kaplamalar, vb. üzerinde yalıtkan malzemeler olarak kullanılmaktadır [31]. Söz konusu yalıtkan polimerler genellikle 10^{12} ohm dan daha yüksek bir yüzey direncine sahiptir. Polimerler doymuş kovalent uzun zincirli yapıları nedeniyle yalıtkanlık sağlamaktadırlar. Bu, polimerlerde serbest elektronların olmayışı onların yalıtkan davranış göstermelerinin nedeni olarak açıklanmıştır [32]. Polimerlerin elektriksel olarak yalıtım özellikleri geliştirildiğinde geniş uygulama alanları bulunmuşlardır. Aynı zamanda bazı polimerlere elektrokimyasal özellik katıldığında (polimerde yük transferinin gerçekleştirilmesi) malzemelerin çok yönlülüğünü genişletmiştir. Kısacası, polimer kimyasal yapısı aracılığıyla yükü taşıyabilir. İletken parçacıkların/malzemelerin yalıtkan polimerlerle bir araya getirilmesiyle oluşturulan kompozitleri de elektrokimyasal davranış gösterebilir, polietilenoksit [33], polietilen adipat [34] veya polietilen süksinatın [35] Li tuzlarıyla kompozitleri örnek olarak verilebilir.

1970 lerde poliasetilenin yükseltgenerek katkılanması [36] ve bunun sonucunda neredeyse metaller kadar iletken olabilmesi, yeni bir sınıf iletken malzemenin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Önceden önemi fark edilmemiş olan bu makromoleküler bileşik ailesi, hem temel araştırma hem de uygulama alanına yönelik oldukça ilgi çekmiştir. 1977 de Shirakawa, MacDiarmid, ve Heeger tarafından polimerik organik iletkenlerin farkına varılmış olması onları 2000 yılında Nobel ödülüne taşımıştır. Bu alandaki çalışmaların son yıllarda hızla artması, bu polimerleri bilimsel ve teknolojik olarak önemli malzemeler haline getirmiştir. Gelecekte, iletken polimerler veya organik metaller birçok kritik alanda çevre dostu olmayan ve yüksek toksisiteye sahip inorganik metallerin yerini alabileceği düşünülmektedir. Bu organik metaller potansiyel uygulamaları, korozyon koruması, radarlar, piller, sensörler ve elektrokromik hücrelerde kullanılmaktadır [37-44]. Bu polimerlerin metale benzer davranış göstermelerinin nedeni onların polimer zinciri boyunca ardarda gelen tek ve çift bağlar içeren konjuge yapılarıdır. Bununla birlikte, konjuge polimerler, kovalent olarak bağlandıkları ve saf metaldeki gibi değerlik bandı içermediklerinden iletken değildirler. Zincirlerindeki özel konjugasyon nedeniyle, tüm sistem boyunca elektronların delokalize olması sağlanır ve böylece birçok atom tarafından paylaşılır. Delokalize elektronlar tüm sistem boyunca hareket edebilir ve bu yük taşıyıcıları onları iletken hale getirir. İletken polimerlerde yük transfer ve yük depolama mekanizması önemlidir. Bu sistemler oldukça yüksek konjuge elektronik seviyelere sahiptir. Bu durum, işlenebilirlik ve kararlılık ile ilgili temel sorunlara da neden olmaktadır. Bu konudaki en yeni araştırmalarda, kararlı ve işlenebilir iletken polimerlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Polimer zincirinde bulunan monomer birimlerine çeşitli yan gruplar eklenerek, çeşitli çözücüler içinde çözünebilir türevler hazırlanmıştır. Bunun yanında yan gruplar eklendiğinde polimerlerin renkleri, yükseltgeyici ve indirgeyici reaktiflere karşı reaksiyonları gibi özelliklerinin de etkilendiği görülmüştür. Katkılama işlemi yapıldığında konjuge polimerlere yük depolanır ve malzeme iletken hale geçer. Malzemelerin nötr (katkılanmamış) veya yüklü (katkılı) durumlarında kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişiklikler olmaktadır. Katkılama, varolan iletkenlik bantlarına ek iletkenlik bandlarını oluşturarak elektronların zincir boyunca akışına izin verir. Katkılama ile birlikte, konjuge sistemdeki elektronlar polimer zinciri boyunca hareket edebilir. Polimer zincirleri boyunca hareket eden bu elektronlarla elektrik akımı üretilir. Şekil 2.1 de tipik iletken polimer örnekleri verilmiştir.



Şekil 2.1. İletken polimer örnekleri [45].

2.1.1. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

2.1.1.1. Katkılama

Tüm malzemeler elektrik akımının iletimine göre birbirlerinden üç ana grupta ayrılırlar: iletkenler (metaller vb.), yalıtkanlar ve yarı iletkenler. Genel olarak, iletken polimerler oldukça yüksek iletkenliklere ulaşabilseler de yarı iletkenler başlığı altında yer alırlar. Katkılama kavramı kimyasal olarak veya elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilen, iletken polimerleri diğer tüm polimer tiplerinden ayıran benzersiz bir özelliktir [46]. Bir organik polimer, katkılama işlemi esnasında, bir yalıtkan veya küçük bir iletkenliğe sahip bir yarı iletkendir. Tipik olarak 10^{-10} – 10^{-5} S / cm aralığından, "metalik" iletken sınıfında bulunan bir polimere dönüştürülür (yaklaşık 1 – 10^4 S / cm). Çizelge 2.1. iletken polimerler, metaller ve yalıtkanların tipik özelliklerinin karşılaştırılmasını göstermektedir. Genellikle kimyasal türlerin nonstokiyometrik ve az miktarlarda ($\leq 10\%$), kontrollü olarak eklenmesi, polimer zinciri boyunca bozulmaya neden olmadan polimerin elektronik, elektriksel, manyetik, optik ve yapısal özelliklerinde önemli değişikliklere neden olur.

Çizelge 2.1. İletken polimer, metal ve yalıtkanların tipik özelliklerinin karşılaştırılması [47].

Özellik	İletken polimerler	Metaller	Yalıtkanlar
Elektriksel İletkenlik(S/cm)	10^{-11} - 10^3	10^{-4} - 10^6	10^{-20} - 10^{-12}
Taşınan Yük	Konjuge çift bağdaki elektronlar	Yarı dolu banttaki elektronları	-
Derişim(taşınan yük/cm ³)	10^{12} - 10^{19}	10^{22} - 10^{23}	-
Safsızlık etkisi	%0.1-1 oranında safsızlık iletkenlikte 2-3 birim değişikliğe neden olur.	Az etkiler	Fazla etkiler

Çizelge 2.2’de iletken polimerlerin elektrokimyasal sentezinde kullanılan katkı iyonlarının ve destek elektrolitlerinin bir listesini göstermektedir. Katkı iyonları, son ikisi hariç (* ile gösterilenler) anyonlardır ve monomerlerinin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile polimerler anotta biriktirilir. Aizawa ve ark. [48, 49] tetraetil amonyum (Et_4N^+) gibi katyonlarla elektrokimyasal olarak sentezlenmiş polimer filminin indirgeyici katkısının ilk örneğini rapor etmişlerdir [50].

Çizelge 2.2. Çeşitli katkı iyonları ve onların elektrolit kaynakları.

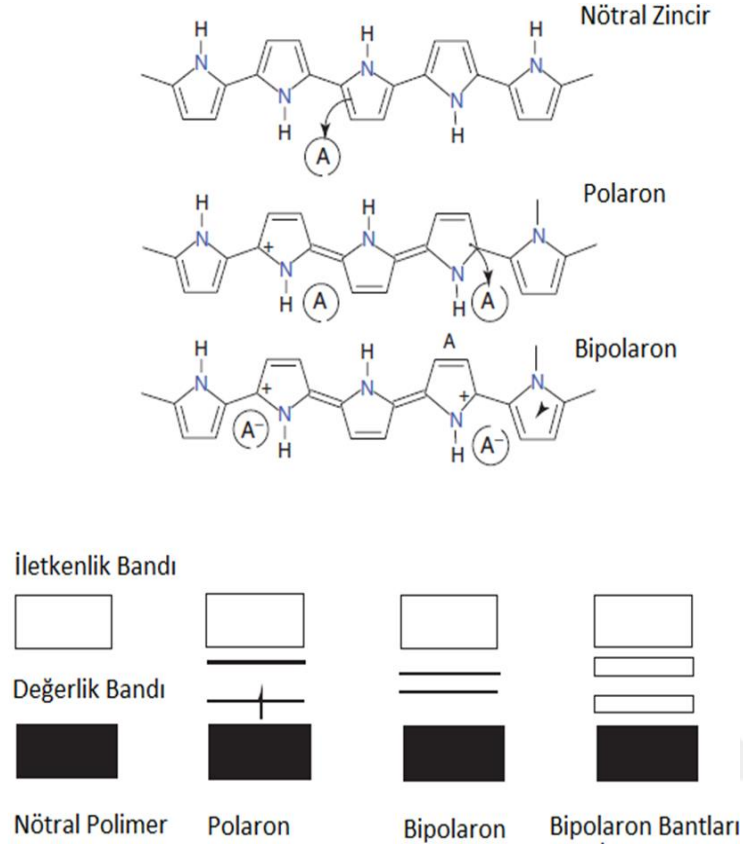
Katkı iyonu	Destek elektrolit
BF_4^-	$\text{R}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$, MBF_4
PF_6^-	R_4NPF_6 , MPF_6
ClO_4^-	R_4NClO_4 , MClO_4
Cl^-	R_4NCl , HCl , MCl
Br^-	R_4NBr , MBr
I^-	R_4NI , MI
AsF_6^-	MAF_6
HSO_4^-	$\text{MHSO}_4/\text{R}_4\text{NHSO}_4$
CF_3SO_3^-	MCF_3SO_3 , $\text{R}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	$\text{MCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$
SO_4^{2-}	Na_2SO_4
$(\text{Et}_4\text{N}^+)^*$	Et_4NPF_6
$(\text{Bu}_4\text{N}^+)^*$	Bu_4NPF_6

R:Alkil; Et:etil; Bu:Bütil; M:Metal (Li^+ , Na^+ , Ag^+ , K^+ , ...)

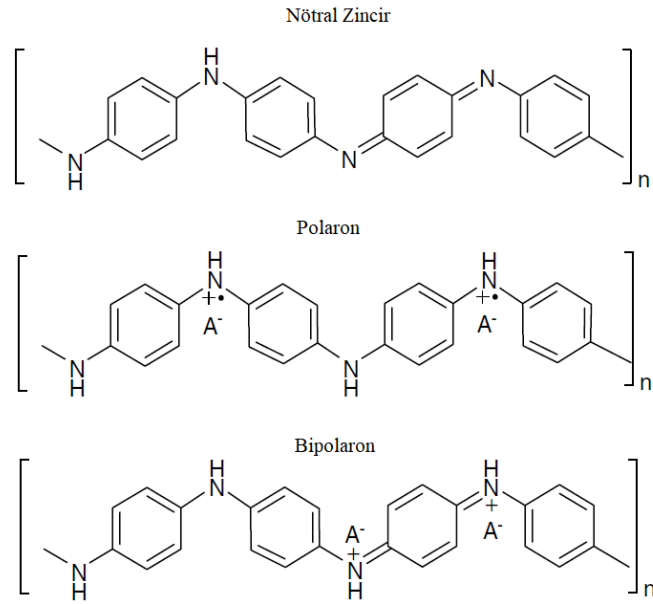
2.1.1.2. Yük depolanması

İletken polimerlerde iletim mekanizması karmaşıktır çünkü bu tip bir polimer farklı sistemlerde çeşitli mekanizmaları içerir. Bu sistemlerde iletkenlik teması fizikçilerin kullandığı soliton, polaron ve bipolaron kavramları ile açıklanır. İletken polimerlerin iletkenliğini, genel zincir uzunluğu, konjugasyon uzunluğu ve bitişik zincirdeki moleküllere yük aktarımı gibi çeşitli faktörler etkiler. Polimer, iki yolla yük depolayabilir: İlki yükseltgenme sonucu bantlardan birinden elektron kaybederek yük zincirin küçük bir kısmında (4-6 birim üzerinde) lokalize olur. Yükün lokalize olması, lokal bozulma ve geometrideki değişime neden olur bu da polimer için bir miktar daha fazla enerji gerektirir. Bununla birlikte oluşan lokal geometri polimer zincirinin iyonlaşma enerjisini düşürür ve elektron ilgisini artırır, böylece yeni oluşan yükler için uygun ortam oluşur. Benzer bir durum indirgenme prosesi için de geçerlidir. Burada ana ölçüt polimerin yükseltgenme ya da indirme esnasında kararlılığın olması ya da polimerin elektriği iletmesine engel olacak yan reaksiyonlar vermemesidir. Örnek olarak polipirolün yükseltgeyici katkılanması ile iletkenliği şu şekilde gerçekleşir: Polimerin zincirinin p-sisteminden bir elektron ayrılır ve bir serbest radikal ve spinsiz pozitif yük oluşur. Bu durumda 4-6 birimde kinoid benzeri halkalar dizisi oluşur (Şekil 2.2). Oluşturulan bu bozulma, zincirin kalan kısmından daha yüksek enerjilidir. Bu basamak önemli miktarda enerji harcar. Zincir boyunca veya zincirden zincire bu yük taşıyıcıların transferi gerçekleşir. Yüklü kısım ve radikal birleşimi polaron olarak adlandırılır. Bu bir katyon radikali olabilir ve boşlukta yeni bir lokalize elektronik seviye oluşturur. Ortaklanmamış elektronlar bulunduran polipirolün polaron seviyeleri, bant kenarlarından yaklaşık 0.5 eV olacak şekilde simetrik olarak yerleşmiştir. Daha fazla yükseltgenme ile polaronun serbest radikali de ayrılır yerine yeni spinsiz bir boşluk daha oluşur buna bipolaron adı verilir. Bu mekanizma iki ayrı polaronun oluşturulmasından daha düşük enerjilidir. Daha yüksek katkılama seviyelerinde, iki polaronun bir bipolaron oluşturmak için birleşmesi mümkün olabilir. Böylece daha yüksek katkılama seviyelerinde polaronlar bipolaronlarla yer değiştirir. Polipirolün 0.75 eV bant boşluğuna simetrik olacak şekilde bipolaronlar yerleşmiştir. Oldukça katkılı bir polimer için, üst ve alt bipolaron bantlarının, kısmen dolu bantlar ve metalik iletkenlik üretmek için sırasıyla iletkenlik ve değerlik bantları ile örtüşebileceği düşünülebilir [45]. Benzer mekanizma PANI nin emeraldin bazı ve tuzunun polaron ve bipolaron molekül yapıları için de Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

Polipirol



Polianilin



Şekil 2.2. PPy ve PANI nin nötral, polaron ve bipolaron moleküler yapıları [45].

2.1.2. İletken polimerlerin sentezi

Genellikle iletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal olarak iki şekilde sentezlenir. Kimyasal polimerizasyon yoluyla, konjuge monomerler amonyum peroksidisülfat, Fe^{+3} iyonları, permanganat veya dikromat anyonları veya hidrojen peroksit gibi kuvvetli yükseltgen bir maddenin aşırısıyla uygun bir çözücünde reaksiyona girer. Bu yükseltgenler, monomerlerin çözelti içinde yükseltgenmesini sağlayarak, katyon radikallerinin oluşumuna neden olurlar. Bu katyon radikalleri ayrıca, diğer monomerler ile reaksiyona girerek, oligomerleri ve sonunda çözünmeyen polimeri verir. Polimerizasyon kendiliğinden gerçekleşir, sürekli karıştırmayı gerektirir ve genellikle elde edilen polimer toz halindedir. Kimyasal sentez tekniğinde kullanılabilen sınırlı sayıda kimyasal yükseltgen mevcuttur. Bazı yükseltgenler reaksiyon karışımındaki yükseltgeyici gücü ve daha sonra sentez sırasında ki yükseltgenme derecesini kontrol etmeyi zorlaştırır ve aşırı yükseltgenmeye yol açabilir. Hem katkı türü hem de katkılama seviyesi polimerin molekül ağırlığı, çapraz bağlanması ve iletkenliğini değiştirebilir. Kimyasal polimerizasyonun önemli olan avantajı ise, makul bir maliyetle seri üretime imkan vermesidir [51].

Elektrokimyasal polimerizasyonda, çalışma elektrodu, karşıt ve referans elektrotların (platin gibi), bir çözücü içinde monomeri ve elektroliti içeren çözeltiye yerleştirilmesi yoluyla gerçekleştirilir. Platin, altın, karbon ve indiyum katkılı kalay oksit (ITO) kaplanmış cam da dahil olmak üzere çeşitli çalışma elektrotları (anotlar) kullanılabilir. Uygun bir voltaj uygulandıktan sonra ilk basamakta elektrot yüzeyinde monomerin katyon radikali, daha sonraki basamaklarda radikallerin birleşmesi ve proton kaybının gerçekleşmesiyle dimer molekülü oluşumu gerçekleşir. Bu molekül monomerden daha kolay yükseltgenebilmektedir. Aynı reaksiyon dizisi elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde çökme gerçekleşinceye kadar daha uzun zincirler (oligomerler) oluşturarak devam eder. Elektrokimyasal polimerizasyonun başlıca faydalarından biri, reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesidir. Bunun yanında, film kalınlığı, zamanla akım veya potansiyel değiştirilerek kolayca ayarlanabilmektedir.

2.1.3. İletken polimerlerin uygulamaları

İletken polimerler spesifik özellikleri ile elektrokatalizde, elektrokromizmde, enerji depolamada, elektroanalizde, hafif bataryalarda, korozyon ve modifiye edilmiş elektrotların sensör çalışmalarında mükemmel performans gösterdikleri için geniş uygulama alanına sahiptir [45] (Şekil 2.3). Poliprol (Ppy) ve polianilin (PANI) gibi iletken polimerler, polimer zincir

yapısı, yüksek iletkenlik, çevresel kararlılık ve düşük maliyetlerinden dolayı sensör uygulamalarında oldukça ilgi çekicidir. Polipirolün indirgenmiş grafen oksit yüzeyi üzerinde elektrokimyasal biriktirilmesi ile polimerik güneş pilleri yapılmıştır [52]. Şarj edilebilir piller için elektrot malzemeleri olarak, polipirol, polindol, poliasetilen, polianilin, politiyofen, vs. gibi birçok iletken polimer kullanılmıştır [53-56]. Ayrıca literatürde ilaç salınım sistemi olarak iletken polimerlerle ilgili çalışmalar da yer almaktadır [57]. İletken polimerlerin elektronik alanında kondansatörler, diyotlar, baskılı devre kartları ve alan etkili transistörler (FET) hazırlamak için büyük bir potansiyelde kullanım alanı bulmaktadır. Polianilin veya poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) nanofiber sensörlerinin, genellikle yüksek yüzey alanlarından dolayı daha hızlı cevap süresi ve daha yüksek duyarlık sunduğu belirlenmiştir [58].



Şekil 2.3. İletken polimerlerin temel kullanım alanları [45].

2.1.4. Polianilin

19. yüzyılda keşfedilen, iletken bir polimer olan polianilin (PANI), elektrokromik cihazlar [59, 60], piller [61], güneş panelleri [62], doku mühendisliği [63], ve biyosensörler [64] dahil olmak üzere bilim ve teknolojinin en önde gelen alanlarında çok yönlü bir malzeme olarak kendini kanıtlamıştır [65]. PANI polimerleri birçok özelliğe sahip olmasından dolayı sıkça tercih edilir: Çoklu renk geçişleri (pH ve yükseltgenme durumlarına bağlı olarak) sunması, pH değerinin, katkı tipinin ve katkılanma derecesinin ayarlanabilmesi, yükseltgenme halinin, morfolojisinin ve kalınlığının kontrol edilmesi, iletkenlik ve elektrokimyasal davranış sergilemesidir. Sentez yöntemlerinin basit ve çeşitli olması, kimyasal, elektrokimyasal ve çevresel kararlılıkları ve çeşitli çözücülerde yeterli çözünürlüğün sağlanabilmesinden dolayı kolay işlenebilmektedir. İşlevselliği bakımından kimyasal yapısı ve düşük maliyeti nedeniyle çok yönlü kompozitler / nanokompozitler / nanobiyompozitlerde elde edilebilir.

Bu özellikler PANI'yı geniş bir uygulama yelpazesine sahip bir malzeme haline getirmektedir. Kimyasal olarak PANI, indirgenmiş benzenoid diamin ve yükseltgenmiş kinoid diamin tekrarlayan birimlerinden oluşur. Lökomeraldin, emeraldin ve pernigranilin, PANI'nın üç farklı redoks formudur [65]. İmin grupları, aynı zamanda PANI zincirlerindeki amin grupları asidik ortamda H^+ iyonu ile protonlanabilir. Böylece, PANI'nın iletkenlik ve redoks davranışından sorumlu olan katyonik kusurları (polaronlar, bipolaronlar) elde edilir.

PANI, redoks davranışı ve biyomoleküller (biyosensörlerde) aracılığıyla elektrot yüzeyine elektron geçişine aracılık etme yeteneği nedeniyle sensör ve biyosensör tasarımı için verimli bir iletken platformdur. Uygun bir elektrokimyasal potansiyelde PANI zincirlerinde her iki redoks çiftinin de bulundurulması durumunda, enzim-polimer yük transfer işlemlerinin kolaylaştırılmasına yardımcı olur ve elektrokimyasal biyosensörleri geliştirmek için ideal bir aday haline gelir [64]. Yapısal olarak, PANI, herhangi bir tipte biyosensörün yapımı için önemli bir adım olan biyomoleküllerin bağlanma ya da immobilize olması için $-NH_2$ ile fonksiyonelleştirilmiş kimyasal yapısı nedeniyle, yeterli yapısal ve kimyasal esnekliğe sahip en iyi bilinen iletken polimelerden biridir. NH_2 fonksiyonel gruplarının ve pozitif yüklü kimyasal yapısının kullanılması yoluyla, biyomoleküller, kovalent bağlanma, fiziksel adsorpsiyon ve elektrokimyasal hapsolme ile etkin bir şekilde immobilize edilebilirler. PANI için çeşitli kompozit nanomalzemeler, örneğin karbon nanotüpler (CNT), grafen (GR), altın nanopartiküller (AuNP'ler), platin nanopartiküller (PtNP'ler) vb. ile verimli kompozit

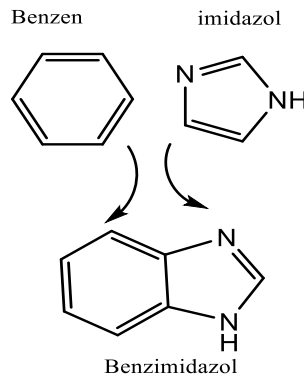
tasarımların araştırılması, bu malzemenin hassas, kararlı ve geniş kapsamlı biyosensörler geliştirilmesine yardımcı olur.

PANI sentezi, nanoyapıları ve kompozitleri, peroksit biyosensörlerinin eldesindeki rolleri incelenmiştir. Solanki ve ark. [66], sadece 3 s gibi çok kısa bir tepki süresine sahip olan HClO_4 katkılı PANI yapısı içinde, yaban turpu peroksidazın (HRP) elektrokimyasal olarak hapsedilmesi ile geliştirilen hassas bir amperometrik biyosensör hazırlanmıştır. PANI nin yüksek iletkenlik ve düzenli gözenekli morfolojisin sağladığı yüksek yüzey alanı özelliklerini birleştiren, medyatör içermeyen H_2O_2 biyosensörü geliştirilmiştir [66]. PANI nin elektrokatalitik davranışını arttırmak için, elektron tünel merkezi olarak metal nanopartiküller kullanılması medyatör içermeyen biyosensörlerin geliştirilmesinde rol oynarlar. Bu bağlamda, Bao ve ark. [67], poliakrilonitril (PAN) nanofiberleri, polianilin nanotüpler/altın nanopartiküller (PANI-NT/AuNPs) ile hibrit nanoyapılarını bir araya getirerek çevre dostu bir yaklaşım kullanmıştır. İçi boş nanotüp yapıların, (PANI nanotüp/Au hibrit nanoyapıların) iyon difüzyonunu kolaylaştırdığı ve biyoalgılama özellikleri elde etmek için elektronik tepkisini geliştirdiği gösterilmiştir [68]. Feng ve ark. [69], AgCl -PANI çekirdek-kabuk kompozit nanopartiküllerin (20 - 50 nm) tek adımlı sentezini gerçekleştirmişlerdir. Nötral çözeltide mükemmel redoks davranış gösterdiğini ve H_2O_2 tayini için daha hızlı cevap verebilen amperometrik biyosensör tasarlamada kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Song ve ark. [70], gümüş nanopartiküller (AgNP 'ler) ile modifiye edilmiş PANI nanotellerini (PANI-NW) kullanarak bir H_2O_2 sensörünü geliştirmişlerdir. H_2O_2 ile AgNP lerin katalitik reaksiyonuna bağlı olarak (OH^- nin oluşumuna bağlı olarak) PANI nin iletkenliğini daha da arttırarak H_2O_2 tayininin yüksek seçicilikte gerçekleştiğini bildirmişler.

2.1.5. Polibenzimidazol

Heterosiklik bileşikler, geniş uygulama alanları nedeniyle son derece önemli bir bileşik sınıfını oluştururlar. Heterosiklik bileşiklere istenilen fonksiyonel grupların kolayca eklenmesi reaktivitelerini önemli derecede etkileyebilmektedir. Bu yüzden heterosiklik bileşikler çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle azot bulunduran heterosiklik bileşikler, biyolojik önemi olan birçok doğal ve sentetik molekül ile benzerlik göstermeleri sayesinde çeşitli biyolojik ve farmakolojik aktiviteler gösterirler.

Benzimidazoller, benzen ile imidazolün yapısal özelliklerini taşıyan aromatik bileşiklerdir (Şekil 2.4). Benzimidazollerin organokataliz, organometalik ve malzeme kimyasında yoğun olarak araştırmalarda yer almaktadır. Molekül yapısındaki imidazol grubu molekülün reaktif ucudur. İmidazol halkası, benzen halkasının elektronik özelliklerini değiştirmek için (ilave işlevselliklerin eklenebileceği) uygun bir yapıdır. Bu iki tür organik yapının birlikteliğinin benzimidazol ve türevlerinin araştırılması alanında en önemli nedendir. Bu heterosiklik yapı pürinler ile benzerdir. Bu grubun üyeleri arasında, adenin, guanin, ürik asit ve kafein gibi çok iyi bilinen ve önemli biyomoleküller bulunmaktadır. Bu temel yapısal benzerlikten yola çıkıldığında, benzimidazol içeren moleküller ve benzimidazol türevlerinin, B12 vitamini ve çeşitli antimikrobiyal, antiparazitik ve hatta antitümör ajanları gibi biyolojik olarak aktif küçük moleküllerde bulunduğu bilinmektedir [71-75]. Bu nedenle, süstitüe benzimidazoller çeşitli araştırma gruplarının oldukça ilgisini çekmiş ve benzimidazol için 1, 2 ve 5 pozisyonlarının farmasotik etkisi olduğu tespit edilmiştir [76]. Bununla birlikte, benzimidazol türevlerini içeren koordinasyon bileşiklerinin biyolojik aktivitesi ile ilgili araştırmalar sınırlıdır [16, 17, 77, 78]. Benzimidazol türevlerinin geçiş metali iyonlarına karşı davranışı, biyolojik aktivitesi ve farmakolojik özelliklerinin incelenmesi bakımından önemlidir. Bu moleküllerde; azot, oksijen ve kükürt atomları metallerin koordinasyonu için uygun merkezlerdir[79]. Benzimidazoller sadece ilaç endüstrisinde değil, tarım, elektronik ve polimer kimyası gibi diğer alanlarda da temel yapısal birimlerdir [26-30].

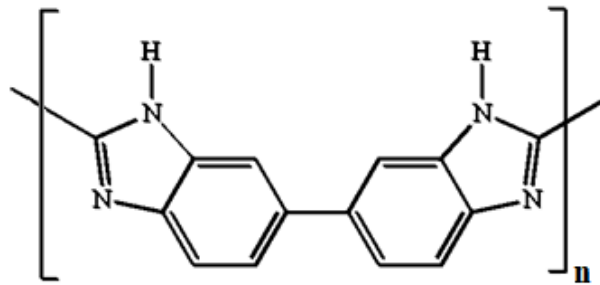


Şekil 2.4. Benzimidazolün molekül yapısı.

Polibenzimidazol (PB), olağanüstü kimyasal direnç, mükemmel mekanik mukavemet ve termal kararlılığa sahip bir heterosiklik aromatik polimerdir (Şekil 2.5). Asitle katkılandıktan sonra mükemmel bir proton iletkenidir ve bu nedenle yakıt hücrelerindeki proton değişim

membranlarında kullanılır [5, 6, 76-80]. Bunun yanında literatürde polibenzimidazolün floresans karakteristiklerinin araştırıldığı çalışmalarda da yer almaktadır [81, 82]. PB hidrojen bağları yoluyla zincirler arası etkileşimlerden kaynaklı olarak birçok çözücünde az çözünür. PB'nin orijinal özelliklerini değiştirmeden çözünürlüğünü artırmak için alkilasyonu yapılabilir [83]. PB ve onun türevleri kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotlar ile biyosensör uygulamaları ait ilgili sınırlı sayıda çalışma vardır. Yapılan bir çalışmada poli [N- (1-on-bütirik asit) benzimidazol] (PBI-BA) Au elektrot üzerine sentezlenmiş ve bir enzimsiz amperometrik hidrojen peroksit (H_2O_2) sensörü olarak kullanılmış. PBI-BA nın H_2O_2 ile yükseltgenbildiği ve polimerin indirgenmesi sırasında bir akım oluşturduğu belirlenmiştir. Bu sensörün, 3.1 μM tayin sınırı ile ve 6.2 μM ile 5.0 mM arasında doğrusal bir aralıkta H_2O_2 'ye karşı duyarlı olduğu bildirilmiştir [84].

Başka bir çalışma da ise çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) / PBI(Polibenzimidazol)/ Au elektrot(MWCNT-PBI / Au), enzim içermeyen H_2O_2 sensörü olarak geliştirilmiştir. Optimum koşullar altında -0.5 V da amperometrik H_2O_2 tayininde $928.6 \mu A mM^{-1} cm^{-2}$ duyarlık ile 1.56 μM ile 2.5 mM arasında doğrusal olduğu tespit edilmiştir [85]. PB nin çeşitli türevleri kullanılarak geliştirilen sensörlerin uygulanabilirliğinin test edilmesi bilimsel olarak önem taşımaktadır.



Şekil 2.5. Polibenzimidazolün molekül yapısı.

2.2. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler düşük maliyet, kullanım kolaylığı, sadelik, yüksek hassasiyet, seçicilik, düşük tayin sınırları nedeniyle umut vadeden sensörlerdendir [22, 86]. Burada, biyolojik veya biyolojik olmayan reseptör ve hedef arasında geçen yük miktarı, potansiyel veya iletkenlikteki değişimler ile ölçülebilir [87]. Orantılı olarak artan analit derişimi ile ölçülen sinyal arasındaki değişim belirlenerek analit derişimi tespit edilebilir. Elektrokimyasal sensörler, amperometrik, potansiyometrik ve kondüktometrik olarak üç farklı alt sınıfta incelenebilir [88]. Her ne kadar bu sensörlerin çalışma prensibi benzer görünse de reaksiyona bağlı olarak değişen elektrokimyasal özellikleri birbirlerinden farklıdır. Örneğin, kondüktometrik bir sensör, yüzeydeki iletkenlik değişimin ölçümü esasına dayanırken, potansiyometrik sensörlerde çalışma elektrodunun potansiyelini izleme prensibine dayanır. Çalışma elektrodunun akımını analitin derişimini tayin etmede kullanan elektrokimyasal sensörler ise amperometrik sensörler olarak tanımlanır.

2.2.1. Nanopartikül tabanlı elektrokimyasal sensorler

Nanoteknoloji, son on yıldır analitik kimyada en heyecan verici alanlardan biri haline gelmiştir. “Nanoteknoloji” terimi, tipik olarak 100 nm'den küçük boyutlarda malzeme, cihaz ve sistemlerin çalışması, oluşumu ve kullanılmasını içerir. Metal nanopartiküllerin genellikle 10-100 nm civarında bir çapa sahip olduğu çalışmalar oldukça ilgi çekicidir. Malzemenin boyut aralığı değiştikçe farklı ve yeni özellikleri ortaya çıkmaktadır. Boyut ve yapının modifiye edilmesi sonucunda ortaya çıkan nanomalzemeler, bu özellikleri sayesinde yeni sensörlerin ve biyoanalitik deneylerin performansının geliştirilmesini sağlamaktadır [89, 90]. Nanomalzemeler, yüzey alanını büyük bir ölçüde artırarak sinyalin artmasına neden olduğu için elektroanalizde yaygın olarak kullanılır [91]. Nanopartiküllerin büyük bir yüzey alanına ve yüksek biyoyumluluğa sahip olmasından dolayı biyosensörlerde uygulanması sırasında, herhangi bir denatürasyon ve aktivite kaybı olmaksızın, elektrot yüzeyindeki biyolojik bileşenlerin immobilizasyonu için mükemmel bir ortam sağlar [90]. Ek olarak, biyolojik molekülün kararlılığı, nanopartiküller ile fiziksel veya kimyasal bağ yaparak arttırıldığı bilinmektedir [92].

Nanopartiküller küçük moleküllere benzer kimyasal ve fiziksel özellikler göstermesi sayesinde, kimyasal ve biyolojik algılama ve spesifik elektrokimyasal etiketler için iyi bir alternatif olmaktadır [93-95]. Bu malzemeler antijen, antikor, DNA gibi biyolojik bileşenleri etiketlemek

için kullanılabilir. Nanopartikül etiketli-biyolojik bileşenler hedefleriyle etkileştiğinde, nanopartiküllerin tespit edilmesi yoluyla hedefin derişimi belirlenebilir [96]. Yeni uygulamalar, kolloidal altın etiketlere, yarı iletken kuantum nanopartiküllere ve manyetik nanopartiküllere dayanmaktadır [97]. Bu nanopartiküllerin etkisi ve kapsamı, biyolojik tanıma reaksiyonları ile birleştirilirse büyük ölçüde arttırılabilir. Birçok metal, metal oksit, polimerik ve kompozit nanopartiküller biyomoleküllerin immobilizasyonu, elektrokimyasal reaksiyonların katalizlenmesi, elektron transferinin geliştirilmesi, biyomoleküllerin etiketlenmesi gibi temel uygulama alanlarına sahiptir. Bunlar düşük maliyet, iletkenlik, kararlılık, biyo uyumluluk, elektronik, manyetik ve optik özellikleri sayesinde sensör uygulamalarında kullanılmıştır [98, 99]. Enzim varlığında ve yokluğunda nanopartiküller kullanılarak tasarlanan sensörlerle biyolojik moleküllerin tayini yapılabilir. Enzim kullanılan sensörlerde, enzim aktif bölgeleri ile elektrot yüzeyi arasındaki doğrudan elektron transferi sınırlıdır çünkü biyolojik bileşenlerin aktif bölgeleri yalıtkan protein tabakaları ile kaplanmıştıır [90]. Yüksek performanslı elektrokimyasal biyosensörler geliştirmek için, bu bölgeler arasındaki elektron taşıma özellikleri geliştirilmelidir. İletken nanopartiküller kullanılarak, enzim aktif bölge ve elektrot arasındaki elektron transferi artırılabilir [100]. Enzimsiz elektrokimyasal sensörlerin hassasiyetini arttırmak için elektrokimyasal aktiviteye sahip nanopartiküller ile yüzey modifikasyonu yapılabilir. Bazı nanopartiküller elektrot yüzeyinde yer aldığıında, katalitik reaksiyonlar için gerekli olan aşırı potansiyelleri (over potential) azaltalabilir [96].

2.2.1.1. Altın naopartiküller ve PGE modifikasyonu

Norio Taniguchi'nın 1974'te “nanopartikül” terimini kullandığı zamandan beri kolloidal altın, altın kolloid veya altın çözeltisi terimleri yerine altın nanopartiküller veya nano altın (AuNP) olarak adlandırılmaktadır [101]. AuNP'ler biyouyumluluk, çekici optik ve elektrokimyasal tepkilerinin yanı sıra kararlılığı nedeniyle tüm metal nanopartiküllerin içinde en çok çalışılanlarındanır [102].

Sıvı fazdaki Au nanopartikül (AuNP) sentezleri, rutin olarak AuCl_4^- gibi uygun bir metal tuzunun kimyasal olarak indirgenmesiyle çekirdekleşmenin oluşmasıyla gerçekleştirilir. Michael Faraday AuNP sentezini bu yöntemle ilk defa 1850 lerde gerçekleştirmiştir [103]. Daha sonra, bir dizi farklı indirgeyici kullanılarak nano boyutta altın kolloidleri de hazırlanmıştır. Bununla birlikte nanopartiküllerin, hazırlanmasında partiküllerde büyümeyi sonlandırmak ve aglomerasyonu (topaklaşmayı) önlemek için, stabilize edici bir tabaka ile kaplanması gerektiği

önerilmiştir. Turkevich [104] sentezinde, hem indirgeyici hem de stabilizatör olarak sodyum sitrat kullanmıştır. Buna göre altın tuzu sitratla birlikte kaynatılır ve suda çözünen 10 - 15 nm çaplı partiküller ile elde edilir. Sitrat ile stabilize edilmiş partiküller, basit çöktürme metotları ve mikroskopta elde edilen olağanüstü görüntüleri nedeniyle hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu nanopartiküller, çözelti içinde uzun süre bırakıldığında sınırlı kararlılığa sahiptir ve kurutulduğunda da hiç kararlı değildir. En çok kullanılan yöntemlerden diğeri de, iki fazlı Brust - Schiffrin metodudur [105]. Tiyoller Au üzerinde güçlü bir kovalent bağ oluşturabildiği için kendi kendine tutuklanarak düzenli tek tabaka oluşturur ve tiyoller bu özelliği nedeniyle stabilizörler olarak kullanılmaktadır. Brust ve Schiffrin, Faraday'ın indirgeme yoluyla ve altın üzerinde tiyollerin kendiliğinden bağlanmasını içeren bir sentez yöntemi geliştirmiştir. $AuCl_4^-$ 'ı stabilizer olarak tiyoller varlığında toluende sulu borhidrürün indirgenmesiyle hazırlanmıştır [105]. İndirgenme ve yüzey stabilizasyonu eşzamanlı olarak gerçekleşmiştir. Sonuçta, tiyollerle sarılmış altın nanopartiküller, kararlı, saf ve analitik olarak karakterize edilebilen halde elde edilmiştir.

Karbon elektrotlar ve ticari metal elektrotlar arasında, tek kullanımlık elektrot malzemesi olarak kalem ucu grafit elektrot (PGE), geniş kullanım alanı, düşük teknolojisi, düşük maliyeti, iyi mekanik sertliği, kimyasal olarak inert olması ve ilginç elektrokimyasal özellikleri nedeniyle elektrokimyasal çalışmalarda dikkat çekmiştir [104-106]. PGE'ler katı hal elektrotlarına uygulanan yüzey yenileme işleminden (parlatma) daha basit ve hızlı bir şekilde yenilenebilir bir yüzey ve iyi bir tekrarlanabilirlik sağlamaktadır [106-108]. PGE son zamanlarda karmaşık biyolojik matriksler de dahil olmak üzere elektroanalitik uygulamalarda araştırmacılar tarafından ilgi odağı olmuştur. PGE, bu özellikleriyle DNA ve RNA'nın tayininde camı karbon elektrot (GCE) dan daha iyi cevap vermiştir [108].

J. K. Kariuki ilk kez [109], PGE yi sistematik olarak incelenmiş ve diğer yaygın olarak kullanılan GCE elektrotların davranışları ile karşılaştırdığında PGE nin, çalışılan tüm redoks sistemleri için iyi tanımlanmış ve tekrarlanabilir voltametrik pikler sağlayabildiğini göstermiştir. Minyatürleştirilmiş ekran baskılı karbon elektrot (SPCE) PGE nin bir alternatifi olabilir. Fakat, SPCE tek kullanımlıktır ve yüzeyi yenilenemez. Ayrıca, SPCE nin genel maliyeti PGE ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Genel olarak, PGE basitçe grafit ve kilden oluşur [110, 111]. Daha fazla grafit içeriği daha yumuşak bir kalem ve daha fazla kil içeriği daha sert bir kalem oluştur [109-111]. Sertliğe bağlı olarak, kalem 8B (en yumuşak) ve 9 H (en sert)

olmak üzere 9 derecede derecelendirilmiştir [110]. Şimdiye kadar B, 2B, 3B, 4B, 6B, 3H, 2H, 4H, 6H, HB gibi farklı sertlikteki kurşun kalem türleri elektroanalizde çalışma elektrotları olarak kullanılmıştır [108-111]. Wang ve Kawde [112], DNA'nın etiketsiz hibridizasyonunun elektrokimyasal tespiti için farklı tipte kurşun kalemleri (B, F, HB, 4H ve 6H) kullanmıştır. 6H kalem ucunun, en uygun sinyal karakteristiklerine sahip olduğunu göstermiştir. Başka bir çalışmada, RNA'nın sıyırma analizinde HB, B, F, H, 4H, 6H arasında HB kalem ucu grafitin daha iyi cevap verdiğini göstermişlerdir [108]. 2008 yılında Tavares ve ark. [6] tarafından yapılan bir çalışmada ise karbon içeriği fazla olan grafitin sertliği incelendiğinde duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği daha iyi olan voltametrik cevaplar verdiği rapor edilmiştir [6].

AuNP ler, çeşitli sensör tiplerinin geliştirilmesi için PGE'lerin modifiye edilmesinde kullanılan en yaygın nano yapılarıdır [113-120]. AuNP kullanılan bir araştırmada PGE yüzeyine elektrokimyasal olarak biriktirilmesi ile immunoglobulin G derişimlerinin değışimi izlenmiştir [113].

Zhang ve ark. [113] immunodizilimlerde yenilenebilir, seçici immobilizasyon için mikroelettrot dizisi platformu olarak PGE yi AuNP ile modifiye ederek (AuNP / PGE) kullanmışlardır. PGE, altının elektroaktif grafit yüzeyi üzerine nano altın tabakalar şeklinde elektrokimyasal olarak biriktirilmesiyle modifiye edilmiştir. Altın kaplanmış grafit parçacıklarının, anti-human immünglobulin g antikorları mikroelettrot dizilerinin yüzeyleri üzerinde imobilize edilmiş ve immünglobulin g değerini saptamak için elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılmış. Geliştirilen mikroelettrot dizisi sensörü, immünglobulin g tayininde geniş bir lineer aralıkta başarıyla uygulanmıştır.

2010 yılında Kalachar ve ark. [114] AuNP/ PGE elektrodunu, bir Hint bitkisel ilacında (Siddha) kullanılan bir baklagil bitkisinin (Mucuna pruriens) tohumları ve yapraklarında L-dopa tayininde kullanmıştır. AuNP, 1.0 mM kloroaurik asit çözeltisi içinde çıplak PGE üzerine kronoamperometri ile biriktirilmiştir. AuNP / PGE, girişim yapabilecek molekül olarak askorbik asit varlığında L-dopa'ya karşı mükemmel elektrokatalitik aktivite göstermiş ve L-dopa ve askorbik asit pikleri 98 mV'lık bir potansitel farkı ile iyi bir şekilde birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir.

Başka bir çalışmada, DPV tekniğı ile sürüngen dışkısında ve insan idrarında AuNP / PGE'yi ürik asit tayininde başarıyla gerçekleştirmişlerdir. AuNP / PGE, ürik asit (344 mV), askorbik

asit (228 mV) ve dopaminin (153 mV) yükseltgenme pikleri çok iyi ayrılmış ve eşzamanlı olarak belirlenmişlerdir [115].

Kalachar ve ark. [116] farmasötik örneklerde bir nörotransmitter olan 5-Hidroksi-L-triptofan (5-HTP) nın amperometrik ve diferansiyel puls voltametik tayini için AuNP/PGE'nin kullanımını bildirmişlerdir. Bu elektrodun 5-HTP tayini için mükemmel elektrokatalitik aktivite ve analitik performans gösterdiğini bildirmişlerdir.

2011 yılında, Cheng ve ark. [117] AuNP / PGE elektrodunu glikoz tayini kullanmışlardır. AuNP karbon pasta kaplanmış PGE üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir ve glikoz oksidazın AuNP'lere bağlanması ile elektrot fonksiyonel hale getirilmiştir. L-sisteinin glukoz oksidaza kovalent bağlanması ile fonksiyonel hale getirilmiştir. Glikoz tayinini, iyi bir seçicilik, düşük tayin limiti ve hızlı tepki süresi (~ 4 sn) ile geniş bir lineer aralıkta, gerçekleştirmişlerdir. 45 günlük beklemeden sonra bile, elektrodun kararlı olduğu ve uzun bir süre boyunca aktivitesini sürdürdüğü gözlenmiştir.

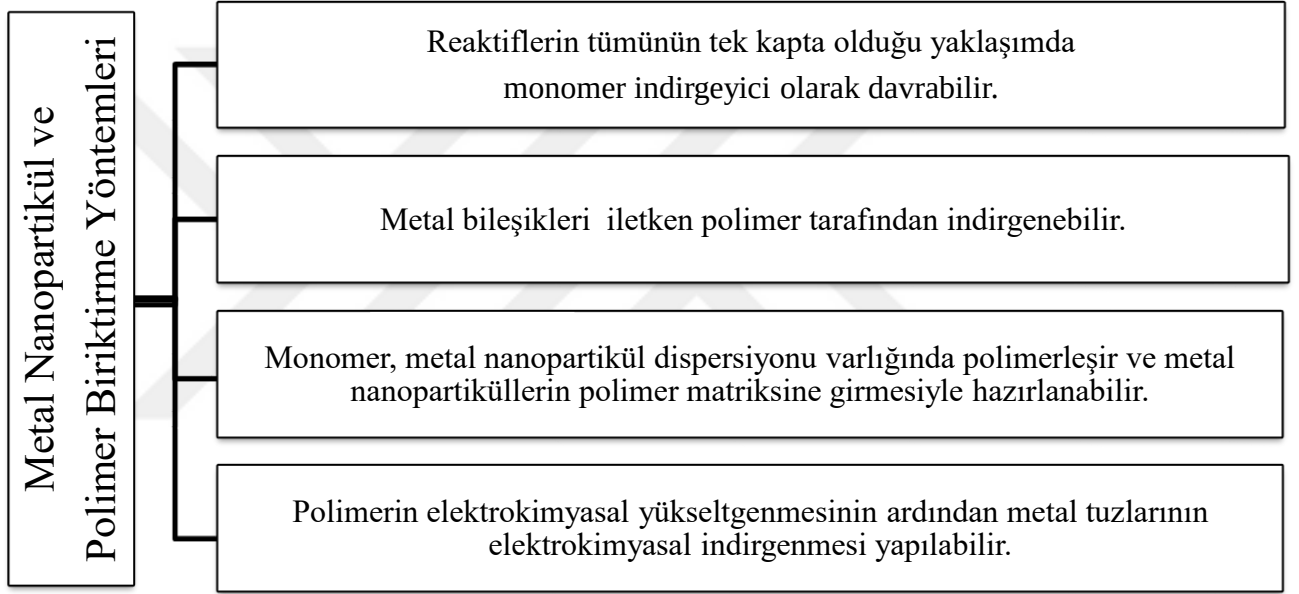
2012 yılında, Mohammad ve Norita [118] dönüşümlü voltametri yöntemi kullanarak PGE üzerinde AuNP'ler hazırlamışlar. PGE üzerinde, biriktirme süresi, tarama hızı ve döngü sayısı değiştirilerek, farklı boyutlarda AuNP ler üretmişlerdir. AuNP boyutunun etilen glikolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. AuNP boyutu azaldıkça etilen glikolün elektrokimyasal yükseltgenmesini arttırdığını tespit etmişlerdir ve en iyi performansın da 20 nm AuNP varlığında elde edildiğini bildirmişlerdir. Ayrıca sıcaklık arttıkça, yükseltgenme hızının doğrusal olarak arttığı da gözlenmiştir.

Teepoo ve ark. [119] hidrojen peroksidin (H_2O_2) amperometrik tayini için tekrarlanabilirliği iyi olan bir AuNP/PGE sensör geliştirmişlerdir. Bu sensör kitosan ile fonksiyonelleşmiş-PGE üzerinde AuNP ve yabanciturpu peroksidaz (HRP) enziminin katman-katman kullanımı ile hazırlanmıştır. Çalışmada analitik parametreler optimize edilmiştir ve HRP/AuNP/kitosan/PGE elektrodu, saç boyalarında ve dezenfektanlarda H_2O_2 tayininde başarıyla kullanılmıştır.

2013 yılında Aziz ve Kawde [120], AuNP / PGE üzerinde hidrazin tayini için bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen AuNP çözeltisine çıplak PGE yi daldırıp, 75°'de 15 dakika ısıtmak suretiyle termal olarak AuNP/PGE hazırlayarak sensör olarak kullanmışlardır.

2.2.1.2. Nanopartikül ve İletken Polimerler kullanarak PGE modifikasyonu

Polimer matriksi ile bir araya getirilmiş nano yapılardan oluşan kompozit malzemeler, elektrotların yüzeylerini değiştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Hem polimerler hem de nanoyapıların bir araya gelmesi, elektrokatalitik aktivitenin ve redoks kapasitesinin eş zamanlı olarak geliştirilmesine yardımcı olur ve bu da daha yüksek bir duyarlılık ve daha iyi seçicilik sağlamaktadır. Metalik nanopartiküller ve iletken polimerlerin kompozitlerini hazırlamak için çeşitli kimyasal yaklaşımlar geliştirilmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Metal nanopartiküller ile polimerlerin bir araya getirilme yöntemleri [121].

Polianilin türevleri ve AuNP içeren nanokompozitlerde, altın tuzlarını 2 -metoksianilin veya o-anisidin ile indirgenerek hazırlanmış [122, 123]. Chattopadhyay ve ark. eş zamanlı olarak H_2O_2 'nin altın tuzunu indirgediğini ve anilinin yükseltgenerek polimerleştiğini bildirmişler. Bu şekilde hazırlanan kompozitlerin yaklaşık 100 nm boyutundaki nanopartiküllerden oluştuğunu ve iletkenliğinin polianiline göre daha büyük olduğunu göstermişler [124, 125].

Advincula ve ark. seksitiyofen bağlı nanopartiküller hazırlamıştır. $HAuCl_4$ çözeltisini indirgemek için tetraalkilamonyum ile fonksiyonelleştirilmiş tertiyofen [126] ve tertiyofen gruplarına sahip poli (4-vinilpiridin) kullanılmıştır [127]. Amonyum tuzu, polistiren sülfonat ile bir polielektrolit kompleksi oluşturmuştur. Çözeltiye $HAuCl_4$ eklenmesi ile AuNP lerin (>15

nm) oluşumu gözlenmiştir. Poli (4-vinilpiridin) kullanılması durumunda ise, fonksiyonelleştirilmiş poli (4-vinilpiridin) ve poli (akrilik asit) tabaka tabaka elektrot yüzeyine biriktirilmiş ve bu elektrot HAuCl_4 çözeltisine daldırılarak 6–100 nm boyutlarında AuNPlerin elektrot üzerinde biriktirilmesi sağlanmıştır.

Li ve ark., [128] 3,4-etilenedioksitiofeni indirgen olarak kullanarak, nanopartikül içeren kompozit elektrot hazırlamışlardır. Bu nanopartiküllerin π - π^* etkileşimleriyle aglomere olarak biriktiğini göstermişlerdir.

Naka ve Chujo [129] poli- (ditiafulven) polimerini indirgen olarak kullanılmasıyla elde edilen Pd, Au ve Pt nanopartikülleri ile kompozit elektrotlar hazırlamışlar.

Literatürde Polianilin [130], polipirol [131] veya poli (metiltiyofen) [132] gibi iletken polimerler elektrokimyasal olarak yükseltgenerek elektrot yüzeyine biriktirilmiş. Polimer film kaplanmış elektrotları PtCl_6^{2-} , Ag^+ veya Cu^{2+} gibi metal türleri içeren çözeltiler içine daldırılmıştır. Elektrokimyasal indirgenmeyle hapsedilmiş Pt, Ag veya Cu nano kümeleri içeren yeni bir yüzeyler elde edilmiştir. Uzun süre elektroliz yapıldığında ise çekirdek şeklinde bulunan nanopartiküller yerine daha büyük parçacıklar büyüyerek 100 nm den büyük boyutta metal kümeleri oluşturmuştur ve bunlar polimer matriksinde heterojen şekilde dağılmıştır.

Bose ve ark. [133], sentezlenen kolloidal nanopartikülleri, monomerin elektropolimerizasyon çözeltisine eklemiştir. Bu çözelti kullanılarak elde edilen kompozitte, nanopartiküller polimer matriksine gömülü olarak elde edilmiştir. Böylece nanopartiküllerin boyutları kontrol edilerek biriktirilmiştir. Ancak bu şekilde nanopartiküllerin doğrudan polimerle bağ yapması durumunda, altının tiyoller, aminler veya sitrat ile etkileşiminin zorlaştığı bilinmektedir [134].

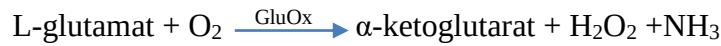
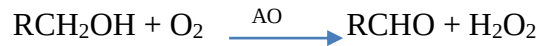
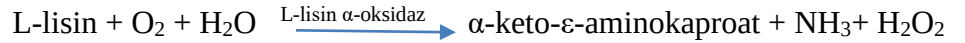
Literatürde metal nanopartiküller ve polimerlerin PGE yüzeyine biriktirilerek biyolojik moleküllerin tayininde kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır [135-137]. Yumak ve ark. [135], ZnO -poli(vinil ferrosenyum)(PVF^+) nanokompozitleri ($\text{ZnO}\cdot\text{PVF}^+$) ile modifiye edilmiş PGE hepatit B virüsü tayininde kullanılmıştır. $\text{ZnO}\cdot\text{PVF}^+/\text{PGE}$ elektrotlar ile nükleik asit hibridizasyonu izlenerek DNA-esaslı sensör olarak kullanılabileceği EIS ve puls voltametrisi ile gösterilmiştir.

Batra ve ark. [136], PGE'yi MWCNT, bakır nanopartiküller ve polianilin hibrit film ile modifiye etmiştir. Modifiye elektrot yüzeyine hemogloblin immobilize edilerek, elektrodun akrilamit tayininde kullanılabileceği belirtilmiştir.

Etiketsiz DNA hibridizasyonunun tayini için, $\text{SnO}_2\text{-PVF}^+/\text{PGE}$ modifiye elektrodu, $\text{PVF}/\text{PVF-SnO}_2$ çözeltisinde Ag/AgCl referans elektroduna karşı $+0.8\text{ V}$ 'da yükseltgenerek hazırlanmıştır[137]. Filmin kalınlığı, çözeltiden geçen kontrollü yük miktarı ile ayarlanmıştır.

2.3. Nanopartiküller ve iletken polimerler kullanılarak hidrojen peroksit (H_2O_2) tayini

Son yıllarda, H_2O_2 tayin çalışmaları için yeni malzemeler tasarlanması ve bunların performanslarının iyileştirilmesine yönelik araştırmalar ilgi çekicidir. Bu çalışmalar H_2O_2 'nin gıda prosesleri, tekstil endüstrisi, kağıt ağartma, farmasötik araştırma, tıbbi teşhis, çevresel analiz, antiseptik ve dezenfekte edici maddeler, temizlik ürünleri gibi geniş bir alanda kullanıma sahip olmasından kaynaklanmaktadır [138-140]. Bunların dışında H_2O_2 , glukoz oksidaz, glutamat oksidaz, alkol oksidaz ve lizin oksidaz gibi oksidazların yer aldığı birçok biyolojik reaksiyonda da yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır [141].



Bu özelliklerinin yanında kuvvetli yükseltgen olan H_2O_2 birçok organik bileşiğin sentez reaksiyonunda ve aynı zamanda sıvı esaslı yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır [142, 143]. Bu nedenle, H_2O_2 'nin güvenilir, doğru, hassas, hızlı ve düşük maliyetli tayini önemlidir ve geniş çapta araştırılmıştır. H_2O_2 'nin tayininde titrimetri, spektrofotometri, kemilüminesans, kromatografi, floresans ve fosforesans gibi çeşitli analitik teknikler kullanılmıştır. Bununla birlikte, bunların çoğu, zayıf hassasiyet ve seçicilik, zaman alıcı olması, karmaşık veya pahalı enstrümantasyon gibi kendi teknik dezavantajlar sergilemiştir [144]. Elektrokimyasal sensörler yüksek hassasiyet, seçicilik, hızlı yanıt, pratiklik, düşük maliyet ve rahat çalışma ortamı ile

H₂O₂'nin doğru ve hassas bir şekilde tayinini gerçekleştirmek için en uygun seçim olmuştur [145].

Mahmoudian ve ark. [146], amperometrik H₂O₂ tayini için PPy kaplanmış gümüş nanoçubuk demetlerini, AgNO₃ ve NaOH sulu çözeltisindeki Ag⁺ doğrudan indirgeyerek camı karbon elektrot üzerine sentezlemiştir. Nanomalzemelerin elektrokimyasal olarak birlikte elde edilmesi ile yüzey alanı arttırılmış ve H₂O₂ için önemli bir katalitik performans elde edilmiştir.

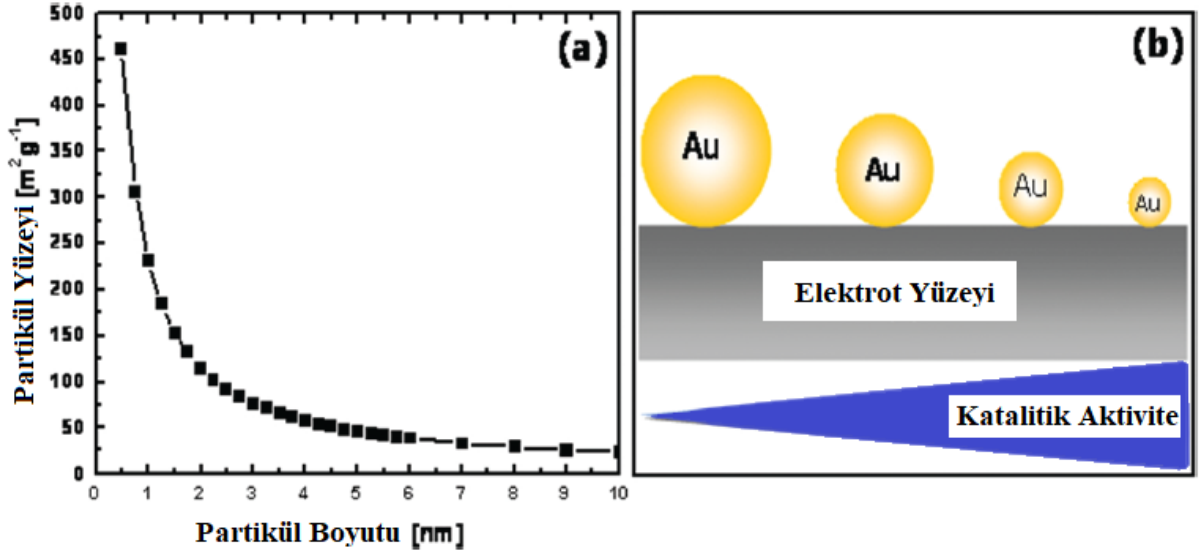
Nia ve ark. [147] PPy ile bakır nanopartikülleri modifiye edilmiş elektrot kullanarak H₂O₂ tayini gerçekleştirmişler. Bu elektrot, polipirrolün elektropolimerizasyonu ve bakır nanopartiküllerinin eş zamanlı olarak biriktirilmesi ile hazırlanmıştır. PPy/bakır nanopartikülleri kaplanmış elektrot kullanılarak H₂O₂'nin elektrokatalitik indirgenmesi -0.85 V'da amperometrik olarak gerçekleştirilmiş ve tayin sınırı olarak da 0.9 µM ve doğrusal çalışma aralığı 2–110 mM olarak bulunmuştur.

Park ve ark. [148] sıvı-iyon geçitli alan etkili transistör sistemi (FET) için PPy-gömülü indirgenmiş grafen oksite dayalı hızlı cevap süresi ve yüksek duyarlılığa sahip H₂O₂ biyosensörü önermişlerdir. Bu kompozit elektrodun iletkenliğinin, indirgenmiş grafen oksit ve PPy den daha üstün olduğu görülmüştür. FET biyosensörünün, biyolojik molekülleri içeren bir karışımda -0.1 V da H₂O₂'ye karşı iyi seçicilik ve yüksek duyarlılığa sahip olduğu gösterilmiştir.

PPy nanoparçacıkları yaygın olarak ilaç salınımı, doku mühendisliği ve fototermal tedavi için kullanılmaktadır. Tao ve ark. [149] PPy nanoparçacıklarının kendiliğinden peroksidaz benzeri aktivite gösteren bir fonksiyonunu keşfetmişler. Bununla birlikte, H₂O₂ varlığında 3,3',5,5'-tetrametilbenzidinin peroksidaz ile reaksiyonunda PPy nanoparçacıklarının mavi renk oluşturarak 652 nm de absorpsiyon verdiğini ve reaksiyonu katalizlediğini tespit etmişlerdir.

AuNP lere dayalı H₂O₂ sensörlerinde, AuNP ler biyolojik maddelerin immobilizasyonu için uygun mikro bir ortam sağlamanın yanında, redoks proteinleri ve elektrot yüzeyleri arasındaki doğrudan elektron transferini gerçekleştirmede iletken bir tünel olarak davranmaktadır. Bu sensörlerde AuNP lerin katalitik performansını parçacık büyüklüğü, şekli, yapısı, bileşimi, yüzey alanı ve gözenekliliği gibi faktörler etkilemektedir. H₂O₂'nin oldukça hassas ve seçici bir şekilde tayini için farklı Au nanokristaller, Au nanokafesler [150], Au nanoküreler ve nanoçubuklar [151] ve nanoporoz Au [152] kullanılmıştır. AuNP boyutunun değiştirilmesiyle katalitik aktivitede artış elde edilebileceği görülmüştür [153] (Şekil 2.7). Ayrıca, Au-organik

polimerler hibrit materyaller [154] ve grafen-AuNP içeren nanokompozitler [102] gibi çeşitli nanokompozitler H_2O_2 'nin katalizini güçlendirmek için hazırlanmıştır.



Şekil 2.7 AuNP lerin boyutunun a) yüzey alanı ve b) katalitik aktivite üzerine etkileri [153].

Zanardi ve ark. [155], poliviologen ve AuNPleri tabaka tabaka biriktirme tekniği ile çok tabakalı olarak sentezleyerek etkili H_2O_2 tayini için katalitik bir sistem önermişlerdir. Buna göre H_2O_2 'nin tayini negatif potansiyelde amperometrik i-t yöntemi kullanılarak gerçekleştirmiştir. Bu modifiye elektrotun elektrokatalitik performansı, filmin hem polikasyonik hem de anyonik nanopartikül bileşeniyle ilişkilendirilmiştir. Özellikle, nanopartiküllerin varlığının duyarlılığı arttırdığı bulunmuştur.

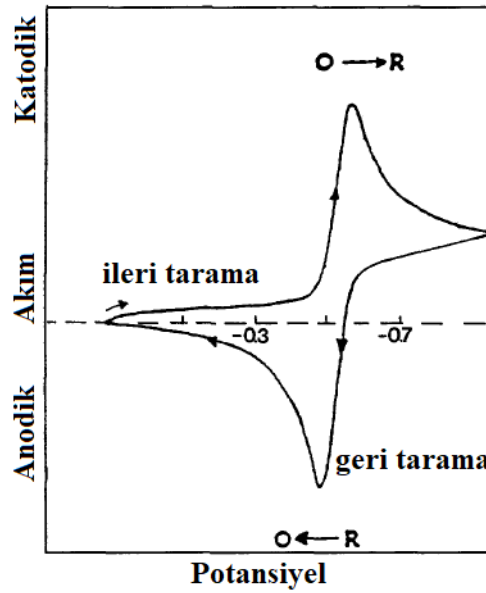
Liu ve ark. [156] H_2O_2 tayini için katalitik davranış sergileyen AuNP- polioksometalat -grafen gibi üç bileşenli nanohibritlerin tek çözeltide tek adımda sentezini bildirmişlerdir. Polioksometalat, hem indirgeyici olarak hemde molekülleri hapsetmek için ortama eklenmiştir. Bu sentez çevre dostu, basit ve hızlı bir yöntem olarak bildirilmiştir. AuNP- polioksometalat - grafen nanohibritleri, H_2O_2 indirgenmesine karşı yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir. AuNP- polioksometalat -grafen nanohibritleri enzim içermeyen H_2O_2 tayini için -0.65 V da yüksek hassasiyet, uzun süreli kararlılık, geniş doğrusal aralık, düşük tayin limiti ile yüksek katalitik aktivite göstermiştir.

2.4. Karakterizasyon yöntemleri

2.4.1. Elektrokimyasal yöntemler

2.4.1.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), redoks süreçlerini incelemek, reaksiyon ara maddelerini anlamak ve reaksiyon ürünlerinin elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için kullanılan önemli ve hassas elektroanalitik yöntemlerden biridir [145]. Dönüşümlü voltametri, akımın izlenmesi sırasında hem ileri hem de geri yönlerde uygulanan potansiyeli değiştirmeye dayanan redoks işlemlerinin termodinamiği ve kinetiği hakkında önemli bilgiler sağlar.



Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametri tipik voltamogram gösterimi [157]

Potansiyele karşı akım grafiği dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılır. Katodik ve anodik piklerin pik potansiyelleri ve tepe akımları, dönüşümlü voltammogramda iki önemli parametredir. Elektron transfer işlemi diğer işlemlerle (difüzyon gibi) karşılaştırıldığında hızlı ise, reaksiyonun elektrokimyasal olarak tersinir olduğu ve pik ayrımının iyi olduğu söylenir. Şekil 2.8’de tersinir bir redoks çiftinin voltamogramı verilmiştir. Başlangıçta sadece yükseltgenmiş form olan O türünün mevcut olduğu varsayılmaktadır. Bu nedenle, ilk yarı döngü için, herhangi bir indirgeme meydana gelmediği bir değerden başlayarak, negatif bir potansiyelde tarama seçilir. Uygulanan potansiyel redoks işlemi için karakteristik E° değerine yaklaştıkça, pik zirvesine ulaşana kadar katodik akım artmaya başlar. İndirgeme işleminin gerçekleştiği potansiyel bölgeyi geçtikten sonra ise (tepe noktasından en az 90 / mV kadar),

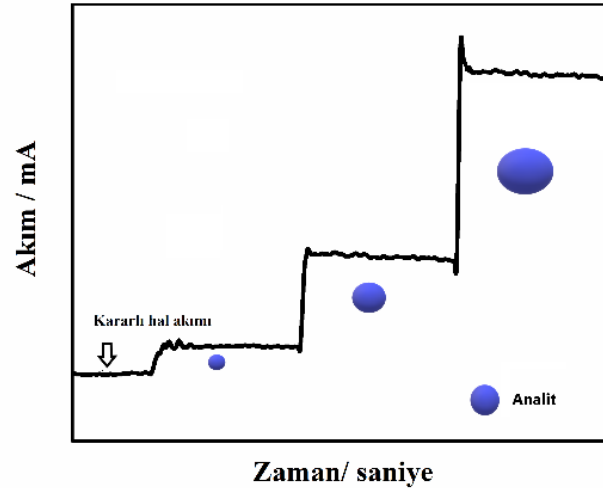
potansiyel taramanın yönü tersine çevrilir. Ters tarama sırasında, R türleri (ileri yarım döngüde üretilir ve yüzeye yakın olarak biriktirilir) tekrar O türüne yeniden yükseltgenir ve anodik pik akımının oluşumuyla sonuçlanır [157].

2.4.1.2. Amperometri

Amperometrik biyosensörler, bir kimyasal veya biyolojik element veya elektrot yüzeyinde bir redoks izleyici tarafından sabit bir uygulanan potansiyelde tüketilen veya üretilen bir elektroaktif türün bir yükseltgenme veya indirgeme akımının ölçümüne dayanır [146] (Şekil 2.9). Sabit hal akımı (I), reaksiyona ve analit konsantrasyonu ile orantılıdır:

$$I = nFADc/d$$

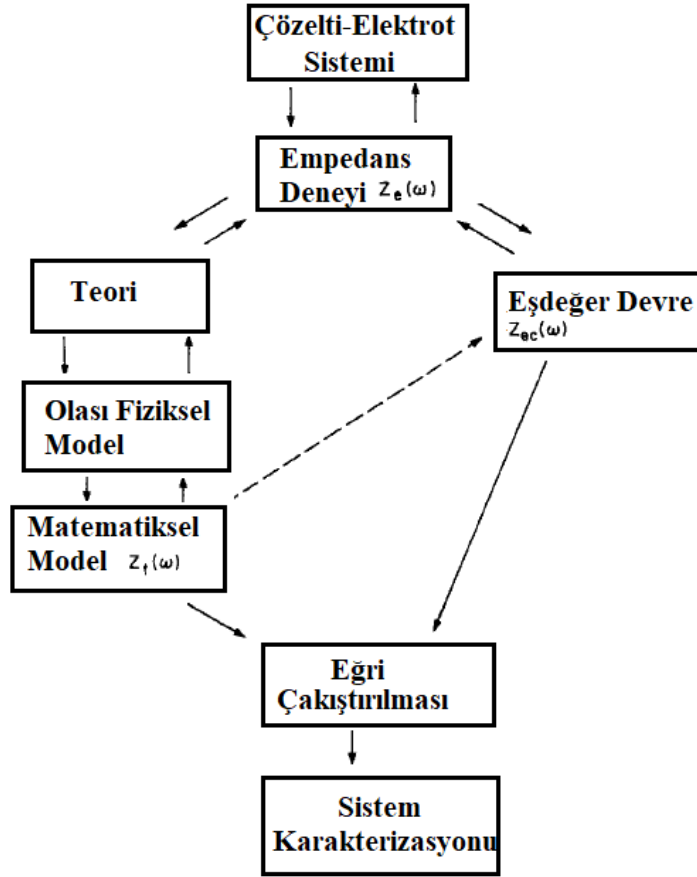
n, molekül başına değiştirilen elektron sayısı, F, Faraday sabiti, A elektrot alanı, D difüzyon katsayısı, c, elektroaktif moleküllerin konsantrasyonu ve d, difüzyon tabakası kalınlığıdır. Algılama tasarımı nispeten basittir ve çalışma (GCE, Pt, Au, PGE ...), referans ve yardımcı elektrotları içeren üç elektrot konfigürasyonundan oluşur. Çözelti, analitin elektrot yüzeyine konveksiyonla daha hızlı taşınmasını sağlamak için genelde karıştırılmaktadır [158].



Şekil 2.9. Karıştırılan, kararlı hal akımına ulaşmış sistemde artan derişimde analit ilavesiyle elde edilen tipik bir amperometrik i-t eğrisi.

2.4.1.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), çeşitli elektrokimya alanlarında kullanılan bir tekniktir [159]. Elektrokimyasal işlemlerin karakterizasyonu ve tanımlanması için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu tür işlemler aslında hem elektrokimyasal hem de elektrik, taşınma ve termodinamik süreçlerin bir kombinasyonunu içerir. EIS'nin gerçek gücü, bir elektrokimyasal sistemde doğal süreçlerinin çoğunluğunu, yalnızca gerilim ve elektrik akımı gibi doğrudan ölçülebilir özelliklerin kullanılmasıyla tanıma ve analiz etme yeteneğidir. EIS, elektrokimyasal sistemin dış uyarım gerektiren aktif bir karakterizasyon aracıdır. Basit olarak bir direnç ve bir kapasitörün üzerinden geçen alternatif akımın gerilim ve frekansı ile ilişkilidir.



Şekil 2.10. Çözelti elektrot sisteminin empedans ölçüm ve karakterizasyonu için akış diyagramı [160]

Elektrokimyasal sistemlerin empedansını anlamak için, basit elektrik devrelerini, önce kararlı durumda, sonra geçici koşullardaki davranışını incelemek gerekir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, bu devreleri kullanarak elektrot ara yüzeylerinde çifte tabaka kapasitansı, çözelti

direnci, yük aktarım direnci, elektrot malzemesinin polarizasyon direnci, polarize edilebilirliği hakkında bilgiler verebilen önemli bir teknik haline gelmiştir. Empedans grafiklerindeki verilerle uyumlu olarak ölçüm yapılan sistemlerin eşdeğer devreleri değişik metotlar kullanılarak çizilebilmektedir (Şekil 2.10). Bir sistem için alınan Nyquist eğrileri uygun eşdeğer devre modeli ile simule edildikten sonra empedans parametreleri bulunur. Bu eşdeğer devre modellerinde yer alan R_s , R_{ct1} , R_{ct2} , CPE_1 , CPE_2 , ve W sırasıyla çözelti direncini, yüksek frekans bölgesinde polimer ile elektrolit arasındaki iyon transfer direncini (pore resistance), düşük frekans bölgesinde polimer ile elektrot ara yüzeyinde elektron transfer direncini (film direnci) ve bu frekans bölgelerine karşılık gelen sabit faz elementlerini ve düşük frekans bölgesinde görülen warburg empedansını temsil etmektedir [161].

2.4.2. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)

UV-Vis spektroskopisi, örneklerin (genellikle organikler) ultraviyole (200–400 nm dalga boyu aralığı) ve görünür ışık (400–800 nm dalga boyu aralığı) ile etkileşimlerinin incelenmesi prensibine dayanır [162]. Işımanın enerjisi elektronik geçişlere karşılık gelir. Bir molekül bir fotonu absorbladığında, dış tabakadan bir elektron, temel halden uyarılmış duruma geçer. Çeşitli kimyasal yapılara sahip moleküller, farklı dalga boylarındaki ışığı absorplayabilirler ve çeşitli olasılıklarla farklı elektronik geçişler sergileyebilirler. Bu nedenle, absorpsiyon dalga boyuna ve şiddetlerine göre çeşitli yapıları tanımlamak mümkündür. Organik yapıların fonksiyonel grupları farklı enerjilerdeki ışığı absorplayarak belirli elektronik geçişler sergilerler. Bu nedenle, bu gruplar belirli dalga boylarında karakteristik absorbands verirler. Bu özellik, örneklerin nitel analizi için çok önemlidir. Elektronik geçişler kimyasal yapılara göre değişir. Bazı fonksiyonel gruplar birden fazla geçiş sergileyebilir. Örneğin, $C=O$ çift bağı ve O atomunun paylaşılmamış elektron çifti ile ilgili $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerini gösterirken, polimer malzemelerin UV-Vis spektrumlarında görülen absorbands genellikle $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile ilgilidir. Bunun yanında anorganik yapıların varlığında d-d ve yük-transfer geçişleri de gözlenebilmektedir [162].

2.4.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi, moleküllerin IR ışını ile etkileşimlerinin incelenmesine dayanır [162]. Örnek IR ışını ile karşılaştırıldığında, belirli bir dalga boyununda ışığı absorplayarak titreşim ve dönme enerji geçişlerini uyarır. Bu nedenle, bu dalga boyunun şiddeti azalır. Çeşitli moleküler yapılar, farklı IR dalga boylarına karşılık gelen kendi enerji

değişimlerini sergiler. Bu nedenle, FTIR spektroskopisi moleküler yapıları araştırmak için uygundur. 1960'ların sonunda geliştirilen FTIR spektrometresi, geleneksel IR spektrometre için devrim niteliğinde bir gelişmeyi oluşturmaktadır. FTIR, Michelson'un interferometresini ana kısım olarak kullanır. Kaynaktan gelen FTIR ışığı ışın ayırıcısına ulaşır. Işığın bir kısmı hareketli aynaya yansır ve daha sonra ışın ayırıcıya yansıtılır. Işığın başka bir kısmı ışın ayırıcıdan sabit aynanın içine geçer ve sonra yansıtılır. FTIR spektroskopisi, polimer malzemelerin kalitatif analizi için en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Karakteristik piklerin pozisyonları, bu polimerlerde bulunan fonksiyonel grupların türleri hakkında bilgi sağlar [162].

2.4.4. Yüzey Zenginleştirilmiş Raman spektroskopisi (SERS)

Raman spektroskopisi, numunelerin dağıttığı ışık miktarını ölçen bir saçılma spektroskopisidir [163]. Raman saçılımı için ışık şiddeti, Rayleigh saçılma yoğunluğunun yaklaşık 1 / 10'u kadar düşüktür. Araştırmacılar, uyarılmış Raman süreçleri ve elektronik rezonans artışı dahil olmak üzere Raman saçılma verimliliğini artırmak için çeşitli yöntemler uygulamışlardır. Yüzey zenginleştirilmiş Raman spektroskopisi (SERS), orijinal tekniğin hassasiyetini ve seçiciliğini arttıran bir Raman spektroskopisi tekniğidir. Bu gelişme, esas olarak, artırabilen, lokalize yüzey plazmonlarını oluşturan metal nanoyapıların kullanımından kaynaklanmaktadır. SERS, plazmonik yüzeylerin ya da yakınındaki küçük sayıdaki moleküllerin karakterizasyonu için önemli bir tekniktir [163].

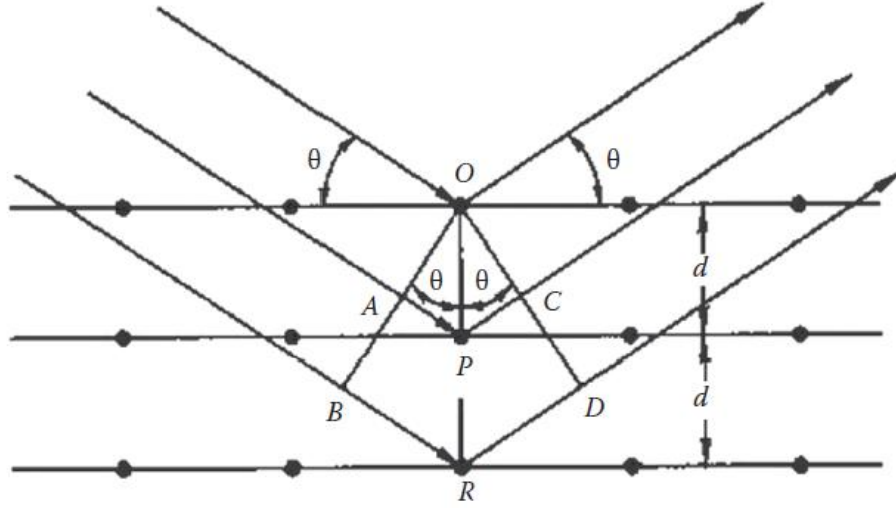
2.4.5. X-ışını Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) esas olarak kristal yapıların incelemesi için kullanılır. XRD prensibine dayanarak, bir numuneye bir monokromatik x-ışını geldiğinde, kırılmış ışının yoğunluğu bir açı fonksiyonu olarak belirlenebilir [162]. XRD her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Bu malzemelerin parmak izi karakterizasyonu ve yapılarının belirlenmesi, X-ışını cihaz şablonları kullanılarak elde edilir. Yapıcı girişim için gerekli ve yeterli koşul Bragg yasası olarak bilinir (Şekil 2.11). λ dalga boyundaki x ışınları θ açısıyla kristal örgü üzerine geldiğinde bu ışınların bir kısmı her yöne dağılacaktır. Yasaya göre, her bir atomdan kaynaklanan dağınık dalgalar birbiri ile faz halinde olacaktır. Bragg kanununun prensibi, genellikle kristallerin ve moleküllerin yapısını incelemek için kullanılan Bragg spektrometresi gibi aletlerin yapımında uygulanır. Genellikle, kırınım deneyleri sabit bir dalga boyunda

uygulanır. Bu nedenle, d_{hkl} ve kristal kafes sabitlerinin hesaplanması kırınım açılarının ölçümünü sağlar.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \text{ eşitliğinde,}$$

λ = X-ışınının dalgaboyu, d = kristal içerisindeki atomik tabakaların boşlukları (yol farkı), θ = gelen ışın ve dağılım düzlemi arasındaki açı, n = tam sayı (kırınım maksimumunun derecesi)
(hkl = (miller indis parametreleri))

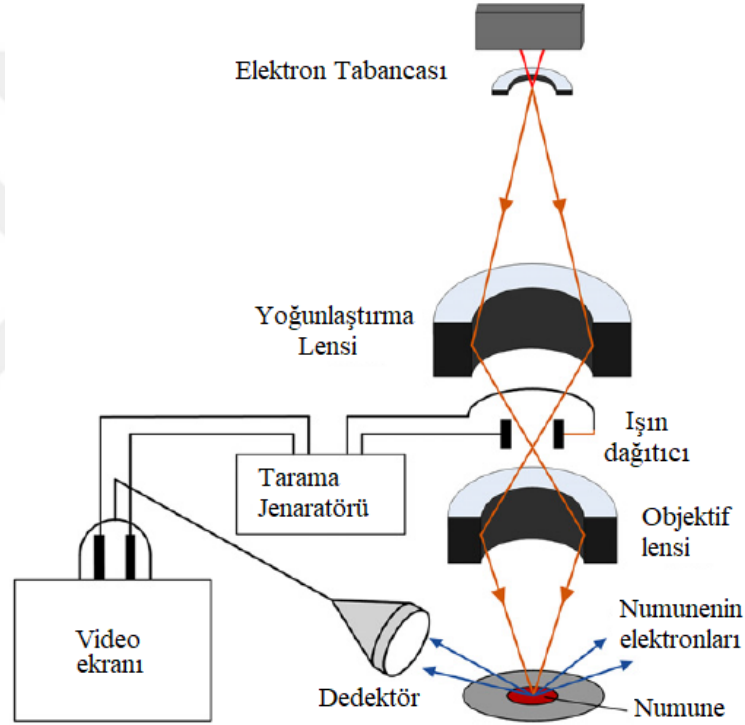


Şekil 2.11 X-ışınları kırınımı, Bragg yasası [162].

2.4.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı X- ışını Spektroskopisi (EDX)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numunenin optik mikroskoptan daha iyi çözünürlükte ve ölçekte görüntüsünü almaya yarayan örneklerin yüzey morfolojisi ile ilgili bilgi veren son derece yararlı bir yüzey çalışmasıdır [162, 164]. SEM genellikle çok fazlı, çok bileşenli malzemenin yapısını incelemek ve yorumlamak için faz morfolojilerini gözlemlemekte kullanılır. SEM dört bölümden oluşur. Bir elektron tabancasıyla üretilen yüksek enerjili elektron ışını, iki yada üç elektromanyetik mercekle arasından geçerek numune yüzeyine odaklanır. Tarama sistemi, yüzeyin adım adım taranmasını gerçekleştirmek için elektron demetini çalıştırır. Oluşan geri saçılan elektronları (BSE) ve ikincil elektronları (SE) dedektörlere girer, sonra sinyal olarak iletilir (Şekil 2.12). SEM görüntüsünün çözünürlüğü, elektron ışınının çapına

bağlıdır. SE kontrastı yüzey morfolojisi ilgilidir. BSE kontrastı ise örnekleme hacmi içindeki elementin atom numarası ile ilişkilendirilebilir. SE numunenin yüzey morfolojisini yansıtır iken BSE yüzeyin kompozisyonunu yansıtır. SEM'in büyütülmesi, ekran boyutunun bir numunenin taranan aralığına oranı olarak tanımlanır. Taranan aralık ne kadar küçük olursa, büyütme o kadar yüksek olur. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopunda (FESEM), çözünürlük 1 nm kadar olabilmektedir [162].

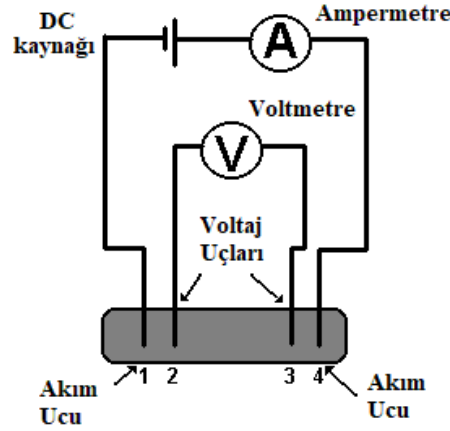


Şekil 2.12 Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü [164].

Enerji Dağılımı X- ışını Spektroskopisi (EDX) kimyasal analiz ve karakterizasyonlar için yaygın olarak kullanılmaktadır [165]. Numuneden yayılan karakteristik X-ışınları, parmak izi olarak görev yapar ve yarı kantitatif ve kantitatif bilgi dahil olmak üzere, numunelerin profili ve dağılımı (elementel / kimyasal haritalama) dahil olmak üzere örnekler için elementel bilgi verir.

2.4.7. İletkenliğin dört uç tekniği ile ölçülmesi

Dört uç tekniği, yarı iletkenlerde direncin ölçülmesinde yaygın olarak kullanılan tekniklerdendir [166]. Dört uç tekniğinde; sıkıştırılarak pellet haline getirilen veya belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere, dört adet eşit uzaklıkta bulunan iç uçlar vasıtasıyla iki dış uç arasından DC veya AC uygulanır (Şekil 2.13). İki dış uca sabit bir akımın uygulandığında iç uçlarda örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşüşü ölçülür ve iletkenlik Siemens (S) /cm olarak ifade edilir [166].



Şekil 2.13 Dört uç tekniğinin şematik gösterimi [166].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Deney Koşulları

3.1.1. Cihazlar

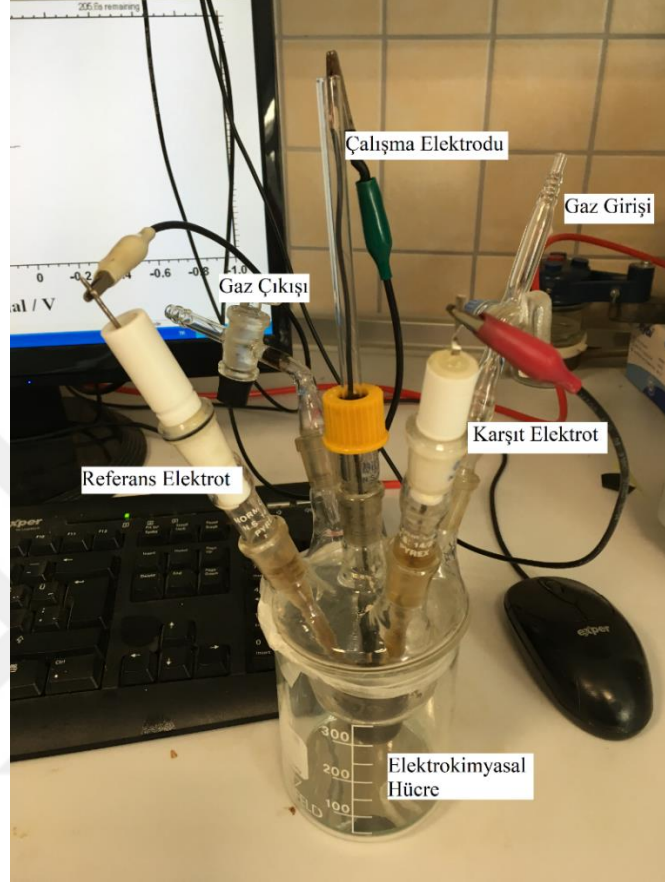
Elektrokimyasal ölçümlerde CHI 6011D (CH Instruments) ve Emstat3+ potansiyostatları kullanılmıştır (Şekil 3.1). Tüm örneklerin yüzey morfolojisi ve elementel haritalaması NOVA NANOSEM 650 / FEI (ABD) ve AMETEK-EDAX (ABD) kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD grafiği, 45 kV ve 40 mA'da çalışan Cu K α radyasyonu ile PANalytical / EMPYREAN (ABD) tarafından kaydedilmiştir. SERS ölçümleri 785-nm lazer kaynağı ile DeltaNu Examiner Raman mikroskobu (Laramie, WY, ABD) kullanılarak yapılmıştır. FTIR absorbans spektrumları Thermo Scientific Nicolet iS10 (ABD) üzerinde gerçekleştirilmiştir. UV-vis spektrumları Perkin Elmer Lambda UV-Vis -NIR 750 kullanılarak alınmıştır.



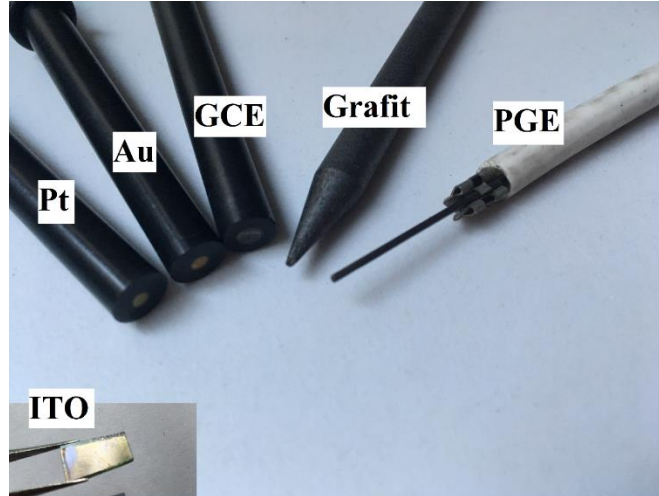
Şekil 3.1. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan potansiyostatlar.

3.1.2. Elektrokimyasal Hücre ve elektrotlar

Elektrokimyasal ölçümler üç elektrot girişli (çalışma, referans ve karşıt), gaz giriş ve çıkışlarını içeren bir cam hücrede azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Elektrokimyasal deneylerde çalışma elektrodu olarak Pt (0.031cm^2), Au (0.031cm^2), camsı karbon elektrot (GCE) (0.071cm^2), grafit elektrot(0.016cm^2), kalem ucu grafit elektrot ((0.0064 cm^2) 0.9 mm TOMBO 2B)(PGE), ve indiyum kalay oksit (ITO/ 5–15 Ω , Delta teknolojileri) cam elektrot kullanılmıştır (Şekil 3.3). Karşıt elektrot olarak çıplak Pt tel kullanılırken, susuz ve sulu çözeltiler için sırasıyla Ag / AgCl elektrot ve doymuş kalomel elektrot (SCE)(3.0 M KCl)) referans elektrot olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.



Şekil 3.3. Kullanılan çeşitli çalışma elektrotları

3.2. Reaktifler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal bileşikler Çizelge 3.1 de listelenmiştir. Hidrojen peroksit her kullanımdan önce hazırlanmıştır. Elektrokimyasal deneylerde susuz ortamda boş çözelti, destek elektrolit olarak 100 mM TBAP ve çözücü olarak asetonitril kullanılarak hazırlanmıştır. Sulu ortamdaki fosfat tampon çözeltisi (100 mM PBS,), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlanmış ve CH_3COOH çözeltisi ile pH değeri ayarlanmıştır. Gerçek numune analizi çalışmaları için perakende olarak satılan H_2O_2 (%3) saç boyası oksidantı (URGO) kullanılmıştır. Çalışma boyunca distile edilmiş saf su kullanılmıştır. Tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemi olmaksızın satın alındığı gibi kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.

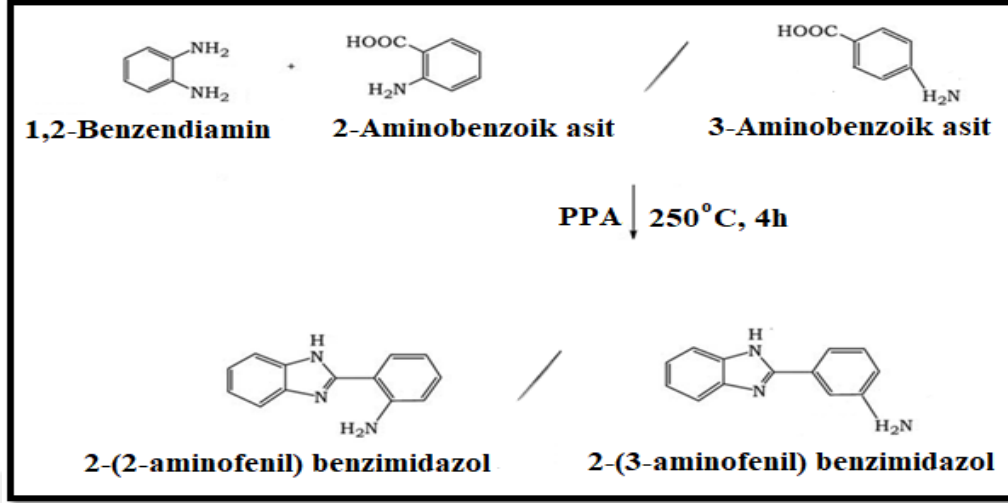
Kimyasal Bileşik	Moleküler Formül	Marka	Saflık (%)
Hidrojen peroksit	H_2O_2	Merck	% 35 (a / a)
Disodyum fosfat dihidrat	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma	≥ 98.0
Monosodyumfosfat dihidrat	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma	≥ 98.0
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Sigma	> 99.8
Ürik asit	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	Sigma	> 99
Askorbik asit	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Sigma	-
Asetik asit	CH_3COOH	Sigma	≥ 99.7
Tetrabütilamonyumperklorat	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{ClO}_4)$	Sigma-Aldrich	≥ 99.0
Hidrojen tetrakloroaurat	HAuCl_4	Sigma	99.99
Asetonitril	CH_3CN	Sigma-Aldrich	99.9
1,2-benzendiamin	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	Aldrich	99.5
2-aminobenzoik asit	$2-(\text{H}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	Sigma-Aldrich	≥ 98
3-aminobenzoik asit	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	Aldrich	98
Polifosforik asit	$\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$	Sigma-Aldrich	115% H_3PO_4
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Sigma-Aldrich	99.5
Perklorik asit	HClO_4	Analar	60
Aktif karbon	-	Riedel-de Haën	-

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, öncelikle 2-(2-aminofenil) benzimidazol (2AB) ve 2-(3-aminofenil) benzimidazol (3AB) monomerleri sentezlenmiş ve dönüşümlü voltametri yöntemi kullanarak monomerlerin asetonitril çözeltilerinde elektrokimyasal polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu polimerlerin elektrokimyasal davranışları incelenerek H_2O_2 tayini için en uygun polimer seçilmiştir. Poli(2-(2-aminofenil) benzimidazol) (P2AB) filminin elde edildiği polimerizasyon çözeltisinde monomer derişimi, asit derişimi ve ayrıca farklı elektrotlardaki davranışları incelenerek optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimum koşulda kalem ucu grafit elektrot (PGE) üzerine P2AB biriktirilerek hazırlanan elektrot, altın naopartikül ile modifiye edilmiş ve P2AB filmi SEM, SERS, XRD, FTIR, kuru iletkenlik ölçümü ve UV-Vis yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrot amperometrik i-t yöntemiyle H_2O_2 tayininde kullanılmış ve H_2O_2 içeren ticari örnekte uygulanabilirliği denenmiştir.

4.1. Monomerlerin Kimyasal Sentezi

2AB monomerinin sentezi için eşdeğer miktarda (0.05 mol) o-fenilendiamin ve 2-aminobenzoik asit içeren sulu çözeltiye polifosforikasit (PPA) (50 mL) ilave edildi ve karıştırarak pasta kıvamına getirildi. Bu çözelti $250^\circ C$ ye kadar yavaş yavaş ısıtıldı ve bu sıcaklıkta karıştırılarak 4 saat bekletildi. Daha sonra çözelti $100^\circ C$ ye kadar soğuması için bırakıldı ve saf su (2 litre) ilave edilerek karıştırıldı. Elde edilen çökelek süzülerek ayrıldı tekrar saf suyla yıkandı. Çökeleğin % 10 luk Na_2CO_3 çözeltisinin aşırısı ile muamele edilerek bazik hale gelmesi sağlandı. Bulamaç haline gelen çökelek süzüldü ve saf suyla yıkandıktan sonra $60^\circ C$ de kurutuldu. Elde edilen ham ürün etanolde az miktarda aktif karbon varlığında saflaştırıldı. Saflaştırma sonrası elde edilen açık sarı renkli çökeleğin erime noktası $211^\circ C$ olarak bulundu. 2AB için bulunan bu değer literatür ile uyumludur [167]. 3AB monomerinin sentezi ise 2AB monomerinin sentez yöntemi ile aynı olup o-fenilendiamin yerine m-fenilendiamin kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 4.1). Elde edilen açık gri renkli 3AB çökeleğinin erime noktası ise $276^\circ C$ [167] olarak bulundu.

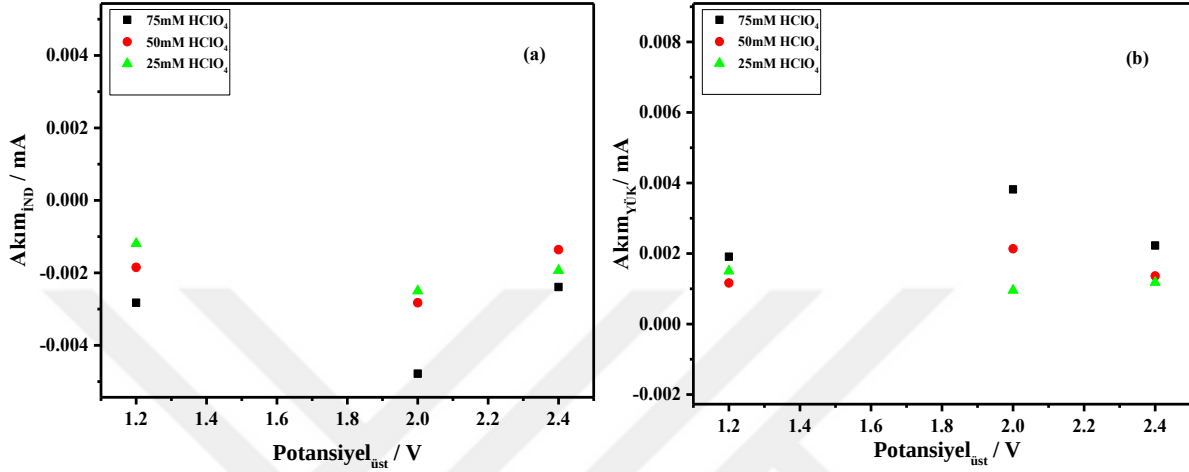


Şekil 4.1. 2-(2-aminofenil) benzimidazol (2AB) ve 2-(3-aminofenil) benzimidazol (3AB) monomerinin kimyasal sentezleri.

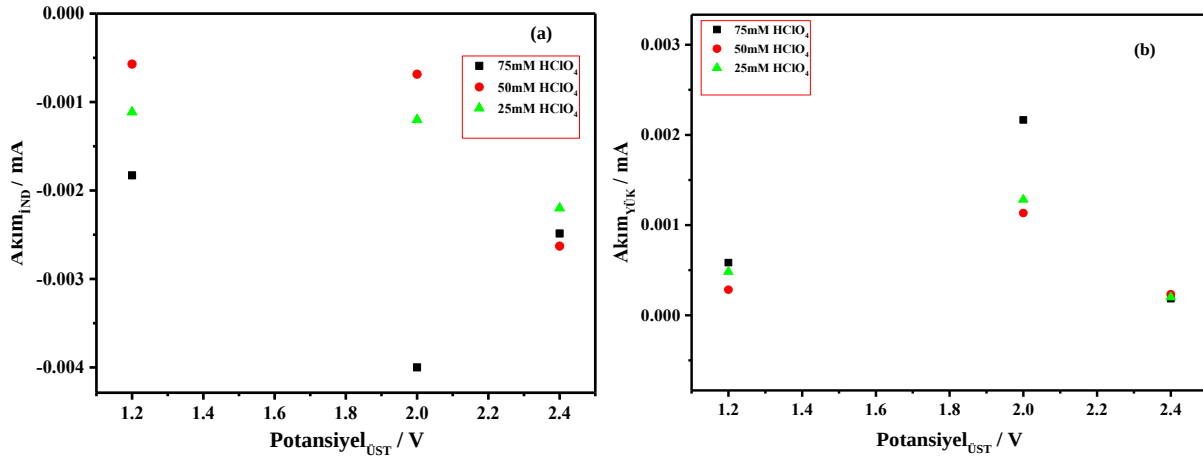
4.2. Platin elektrot yüzeyinde monomerlerin elektropolimerizasyonu ile P2AB ve P3AB polimerlerinin elektrokimyasal davranışları

Pt elektrot üzerine poli(2-(2-aminofenil) benzimidazol) (P2AB) ve poli(2-(3-aminofenil) benzimidazol) (P3AB) filmlerini potansiyodinamik olarak sentezlemek için çözücü olarak asetonitril, destek elektrolit olarak tetrabütülamonyum perklorat (TBAP) kullanıldı. 50 mM monomer (2AB ya da 3AB) / 100 mM TBAP ve farklı derişimlerde HClO_4 (25-75 mM) içeren asetonitril çözeltisinde (polimerizasyon çözeltisinde) 0.0 V dan başlayarak -1.0 V ile 1.2, 2.0, 2.4 V arasında değişen potansiyel aralıklarında 100 mV s^{-1} ile tarama yapılarak P2AB ve P3AB filmleri biriktirildi. Pt yüzeyine biriktirilen film miktarına HClO_4 derişiminin etkisi ve farklı biriktirme potansiyel aralığının etkisi, polimerlerin boş çözeltide (100 mM TBAP içeren asetonitril çözeltisi) alınan voltamogramlarından elde edilen polimere ait indirgenme (-0.27 V da) (Şekil 4.2a, Şekil 4.3a) ve yükseltgenme 0.93 V da) (Şekil 4.2b, Şekil 4.3b) pik akım şiddetleri grafiğe geçirilerek karşılaştırıldı (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). Polimerizasyon çözeltisinde ki asit derişimi (25-75 mM) arttıkça her iki polimerde de polimere ait indirgenme ve yükseltgenme pik akım şiddetlerinin arttığı görülmüştür, buna bağlı olarak elektrot yüzeyine daha fazla miktarda ve/veya daha elektroaktif polimerin biriktirilebildiği anlaşılmıştır. 100 mM HClO_4 kullanıldığında ise monomerin $-\text{NH}_2$ fonksiyonel grubu tümüyle protonlandığından elektrot yüzeyine polimer biriktirilememektedir. Asit derişimi sabit (75mM) tutulup monomer derişimi arttırıldığında ise monomerin fazlası çözünmemektedir. Buna göre optimum asit derişimi 2AB ve 3AB monomerleri için 75 mM olarak belirlenmiştir. 0.0 V dan başlayıp -1.0 V

ile 1.2 V, 2.0 V, 2.4 V a kadar 100 mVs^{-1} ile tarama yapılarak biriktirilen polimerlerin boş çözelti voltamogramlarına göre en yüksek pik akım şiddetlerine -1.0 V ile 2.0 V arasında biriktirilen filmlerde ulaşılmıştır (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3).



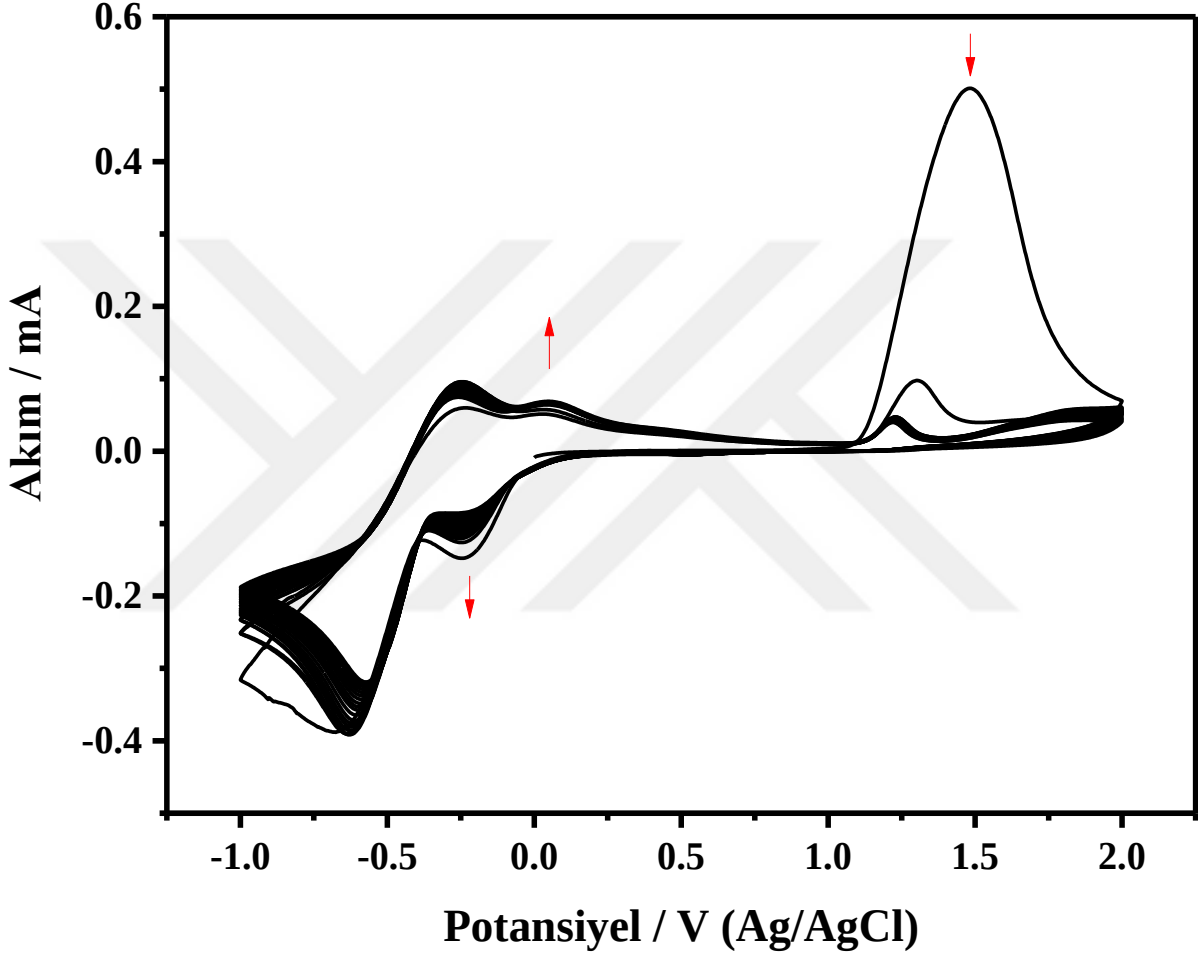
Şekil 4.2. 50 mM 2AB / 100 mM TBAP ile 25, 50, 75 mM HClO₄ içeren çözeltilerin -1.0 V ile 1.2, 2.0, 2.4 V potansiyel aralıklarında biriktirilen P2AB filmlerinin boş çözelti voltamogramları kullanılarak oluşturulan üst potansiyele karşı (a) akım_{ind} ve (b) akım_{yük} grafikleri.



Şekil 4.3. 50 mM 3AB / 100 mM TBAP ile 25, 50, 75 mM HClO₄ içeren çözeltilerin -1.0 ile 1.2, 2.0, 2.4 V potansiyel aralıklarında biriktirilen P3AB filmlerinin boş çözelti voltamogramları kullanılarak oluşturulan üst potansiyele karşı (a) akım_{ind} ve (b) akım_{yük} grafikleri.

Optimum koşullarda (75 mM HClO₄ varlığında ve -1.0 V ile 2.0 V potansiyel aralığında) elektropolimerizasyonu gerçekleştirilen 2AB ve 3AB monomerlerinin polimerizasyonları sırasında alınan voltamogramlar Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de sunulmuştur. P2AB nin

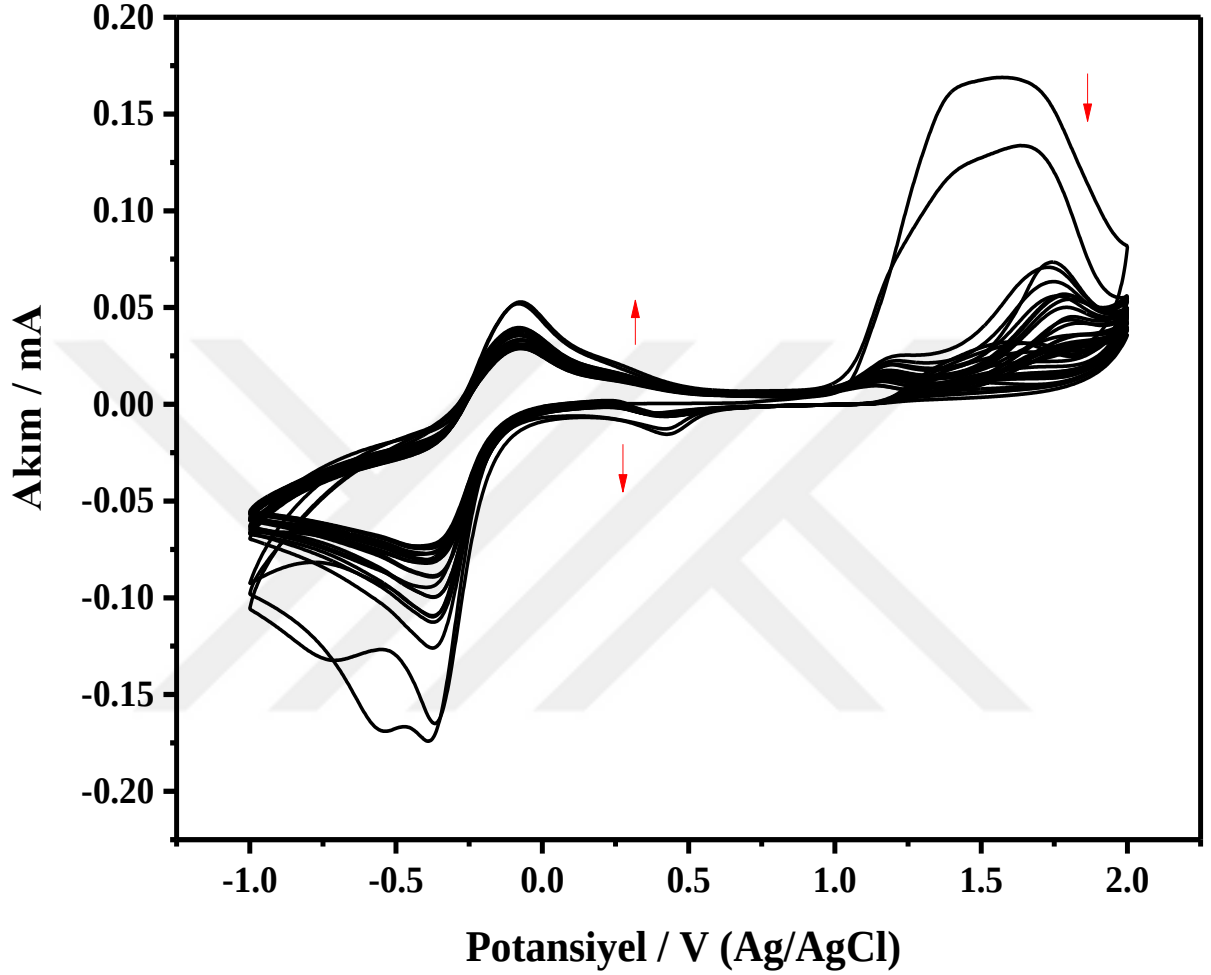
voltamogramının ilk döngüsünde yaklaşık olarak 1.5 V da monomerin, daha sonraki döngülerde monomer ile birlikte oligomerlerinde yükseltgenmesine karşılık gelen geniş bir pik gözlemlendi (Şekil 4.4). Bu pike ait akım şiddeti daha sonraki döngülerde azalırken, 0.1 V da polimere ait geniş indirgenme ve yükseltgenme pikleri ortaya çıkmış ve pik şiddetleri giderek artmıştır.



Şekil 4.4. 50 mM 2AB / 0.100 M TBAP ile 75 mM HClO₄ içeren içeren asetonitril çözeltisinde 20 döngü tarama yapılarak biriktirilen P2AB filminin sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogram, ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

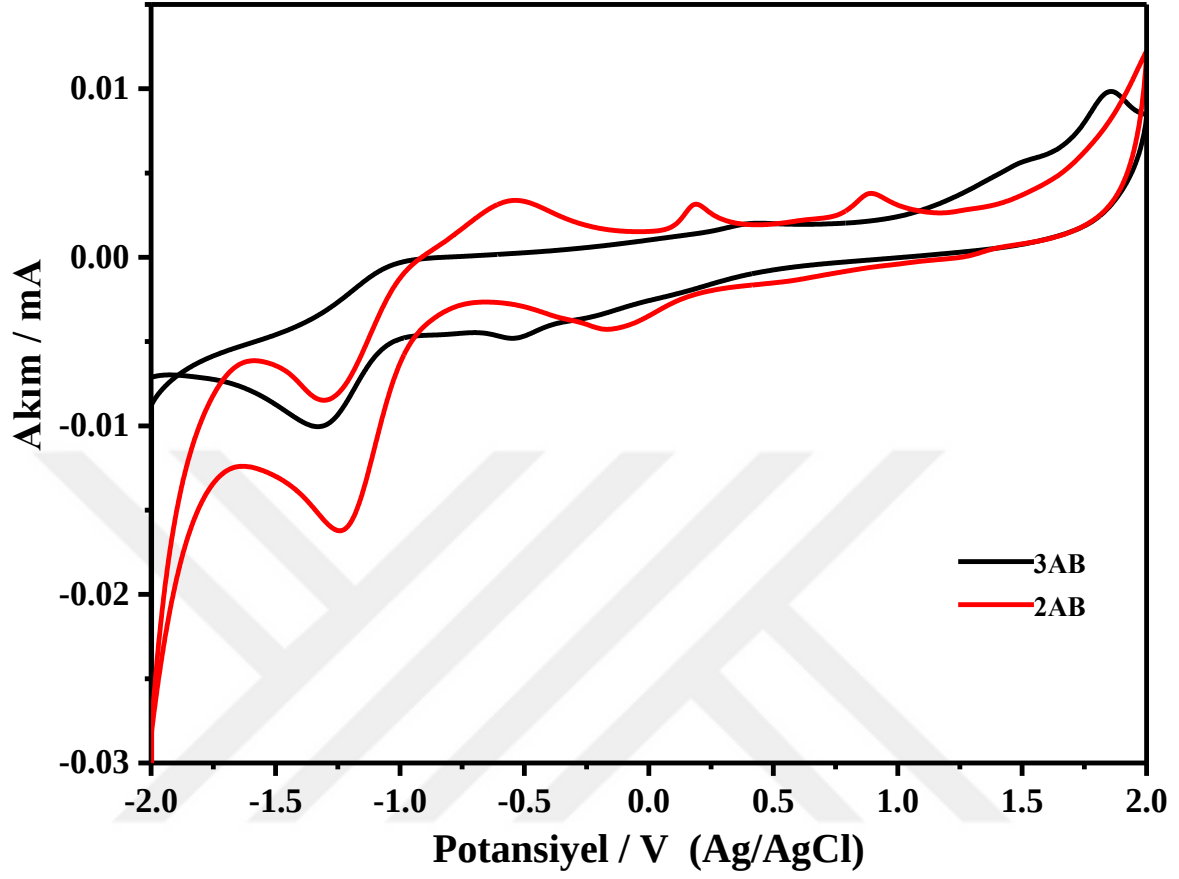
P3AB nin voltamogramında ise ilk döngüde yaklaşık olarak 0.8 V da monomer yükseltgenmeye başlamış, daha pozitif potansiyellerde oligomerlerin de yükseltgenmelerine karşılık gelen pikler gözlemlenmiştir (Şekil 4.5). Bu piklere ait akım şiddetleri daha sonraki döngülerde azalırken, 2AB monomerine benzer şekilde 0.1 V da polimere ait geniş indirgenme ve yükseltgenme pikleri ortaya çıkmış ve pik şiddeti giderek artmıştır. Sonuçta Pt elektrot üzerinde ince sarı renkli P2AB

ve ince beyaz-gri renkli P3AB filmlerinin biriktiği gözlenmiştir. Her iki voltamogramda da yaklaşık -0.6 V da gözlenen pikler asitli monomerde bulunan protonun indirgenmesine aittir.

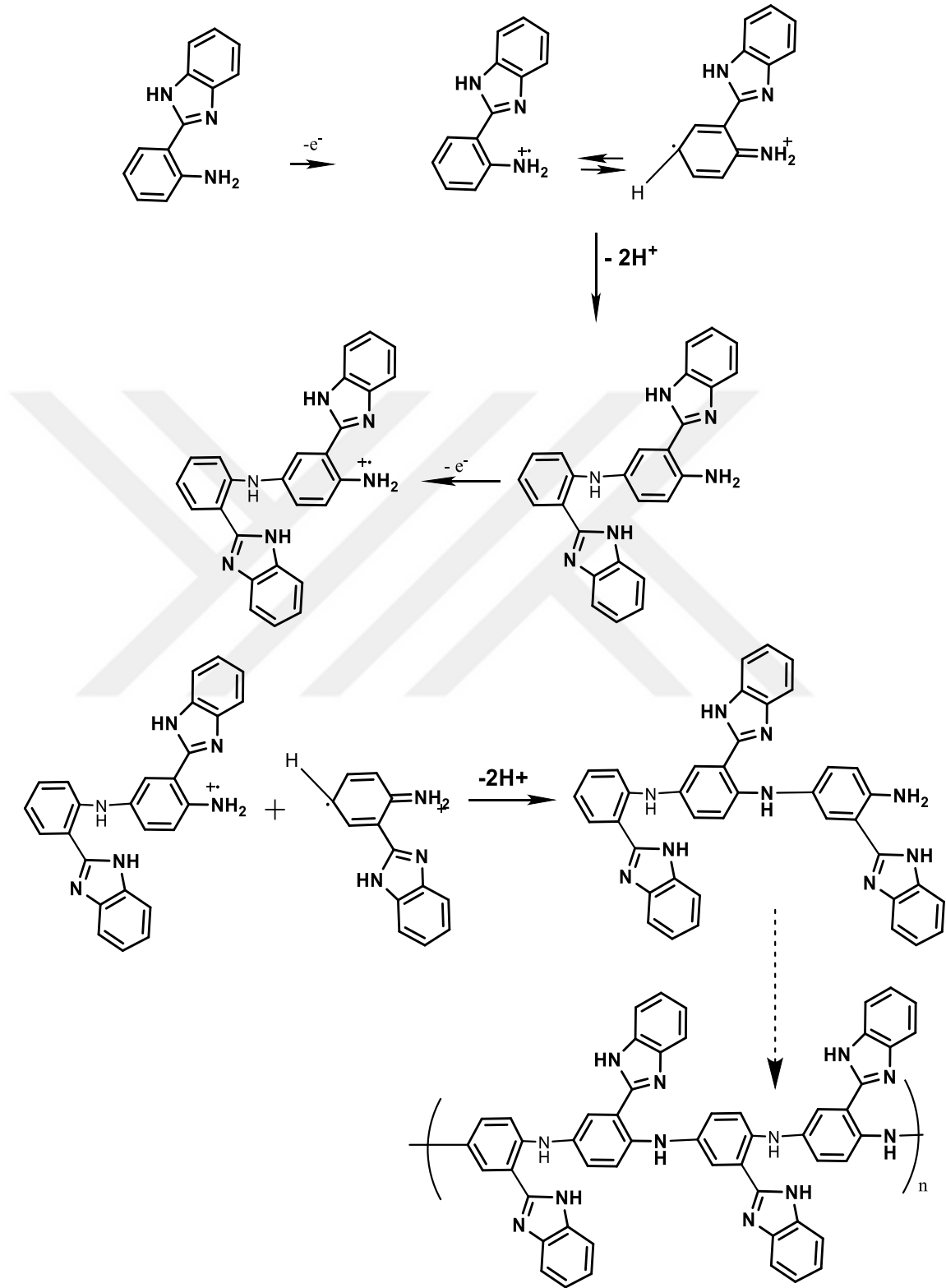


Şekil 4.5. 50 mM 3AB / 0.100 M TBAP ile 75 mM HClO₄ içeren içeren asetonitril çözeltisinde 20 döngü tarama yapılarak biriktirilen P3AB filminin sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogram, ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Şekil 4.6. da Pt elektrot yüzeyinde 20 döngü ile biriktirilmiş P2AB ve P3AB (Şekil 4.4. ve Şekil 4.5) filmlerinin boş çözelti (100 mM TBAP içeren asetonitril çözeltisi) voltamogramları karşılaştırılmıştır. Her iki voltamogramda da -1.4 V da gözlenen pikler polimerdeki imidazol halkasının indirgenmesine aittir. Filmlere ait -0.5 V ve 1.2 V arasında ortaya çıkan pik şiddetleri karşılaştırıldığında, P2AB filmine ait indirgenme ve yükseltgenme piklerinin daha şiddetli olduğu görülmektedir (Şekil 4.6). Buna göre, P2AB filmin daha elektroaktif olduğu sonucuna varıldı. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısımlarında 2AB monomeri ile devam edildi. 2AB monomerinin polimerizasyon mekanizması Şekil 4.7 de önerilmiştir.



Şekil 4.6. 50 mM 2AB / 100 mM TBAP ile 75 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde tarama yapılarak biriktirilen **(a)** P2AB **(b)** P3AB filmlerinin boş çözeltide (asetonitril / 100 mM TBAP) -2.0 ile 2.0 V arasında alınan çok döngülü voltamogramlarını, ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

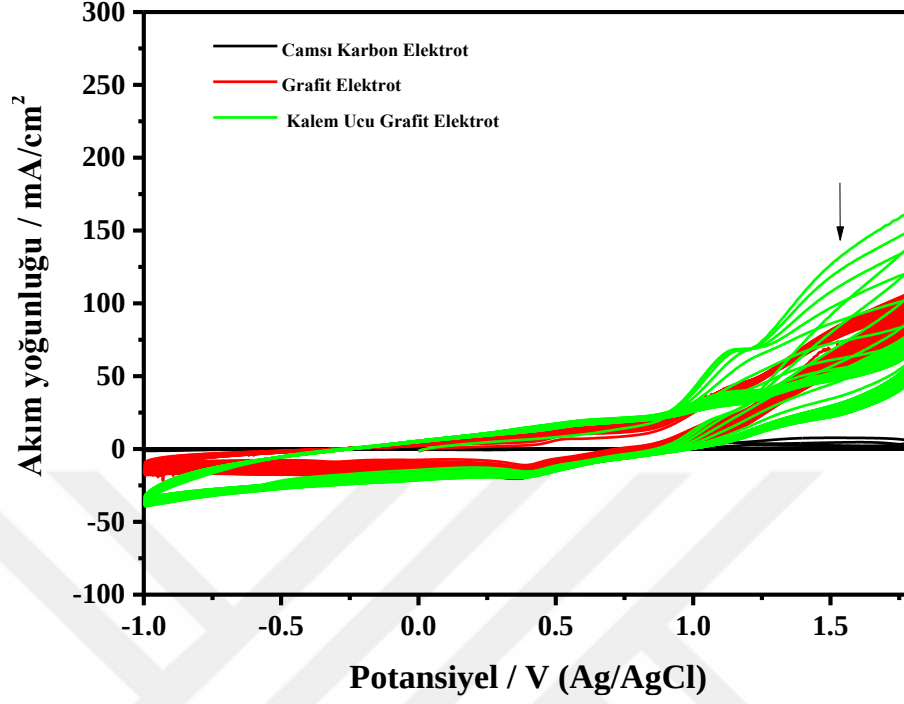


Şekil 4.7. 2AB monomerinin polimerizasyon mekanizması.

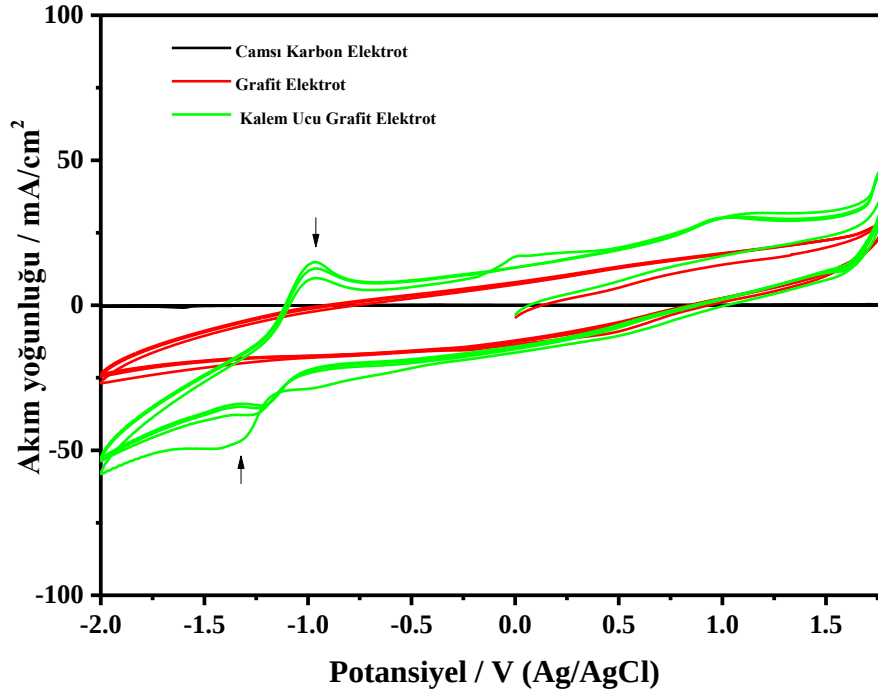
4.3. Çeşitli karbon elektrotları üzerine 2AB monomerinin elektropolimerizasyonu ve elektrokimyasal davranışları

Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan çalışma elektrot malzemeleri metal (Pt, Au vb.) ve karbon elektrotlardır. Metaller arasında, Pt, iyi elektrokimyasal davranış gösteren soy metal ve kolay bir şekilde üretilen bir elektrotur. Ancak kullanımının en önemli dezavantajları yüksek maliyeti ve ortamda çok küçük miktarlarda su veya asit bulunduğunda protonun hidrojen gazına indirgenerek yaklaşık -0.059V civarında geniş bir indirgenme pikinin ortaya çıkmasıdır. Bu da negatif bölgede çıkabilecek herhangi bir pikin analitik olarak değerlendirilmesine engel olabilir. Soy metallere göre karbon elektrotlar daha negatif potansiyellerde çalışma olanağı sağladığından kullanımı daha çok tercih edilir. Karbon elektrotlar düşük zemin akımı, zengin yüzey kimyası, düşük maliyeti, kimyasal kararlılığı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon elektrot malzemeleri, yüzeylerinde ki kenar ve bazal düzlemlerin bağıl yoğunluğunda farklılık göstererek birbirlerinden ayrılırlar [157].

Bu çalışmada da 2AB monomerinin elektropolimerizasyonu camı karbon elektrot, kalem ucu grafit elektrot ve grafit elektrot yüzeylerinde gerçekleştirilmiş ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elektrotların farklı yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle karşılaştırma yapmak için voltamogramlarda y ekseninde akım yerine akım yoğunluğu kullanılmıştır. Optimum derişimlerde 2AB (50 mM) / TBAP (100 mM) ile HClO₄(75 mM) içeren asetonitril çözeltisinde polimerizasyon gerçekleştirilmiş ve polimerizasyon esnasında ve boş çözeltide kaydedilen voltamogramlar sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 de verilmiştir. Pt elektrot yüzeyinde elde edilen voltamogramlar (Şekil 4.4) ile karşılaştırıldığında karbon elektrot yüzeylerinde elde edilenlerde daha şiddetli geniş pikler (Şekil 4.8) görülmektedir. Polimer film kaplanmış karbon elektrotların boş çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışları karşılaştırıldığında (Şekil 4.9) en yüksek anaodik ve katodik pik akım yoğunlukları kalem ucu grafit elektrotta elde edilmiştir. Sonuçta 2AB monomerinin polimerizasyonu ile modifiye elektrot hazırlamak için çalışma elektrodu olarak kalem ucu grafit elektrot (PGE) seçilmiştir. Ayrıca PGE geniş bir potansiyel aralığında kullanılabilirliği, düşük teknolojisi, düşük maliyeti, iyi mekanik sertliği, kimyasal inertliği ve kullan at özelliği ile dikkat çekicidir. PGE ler katı hal elektrotlarına uygulanan yüzey parlatma işlemine gerek olmadan daha basit ve hızlı bir şekilde yenilenebilir bir yüzey ve iyi bir tekrarlanabilirlik sağlamaktadır.



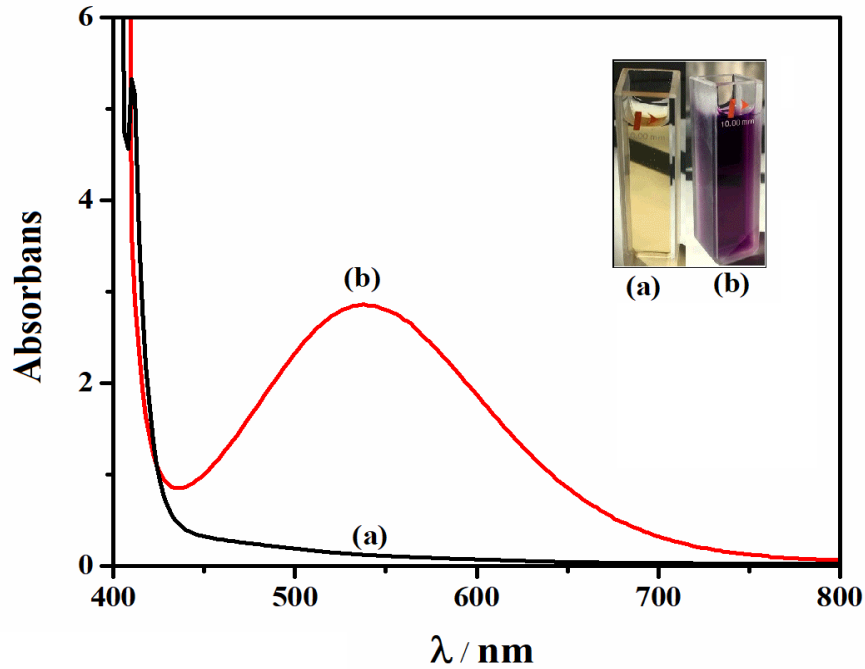
Şekil 4.8. P2AB filminin, 50 mM 2AB / 100 mM TBAP / 75 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde grafit, camısı karbon, kalem ucu grafit elektrotların -1.0 ile 1.9 V arasında 20 döngü ile biriktirilmesi esnasında alınan çok döngülü voltamogramları ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).



Şekil 4.9. Şekil 4.8 de verilen P2AB kaplanmış elektrotların boş çözeltide, -1.0 ile 1.9 V arasında alınan çok döngülü voltamogramları ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

4.4. P2AB/AuNP modifiye PGE elektrodun hazırlanması

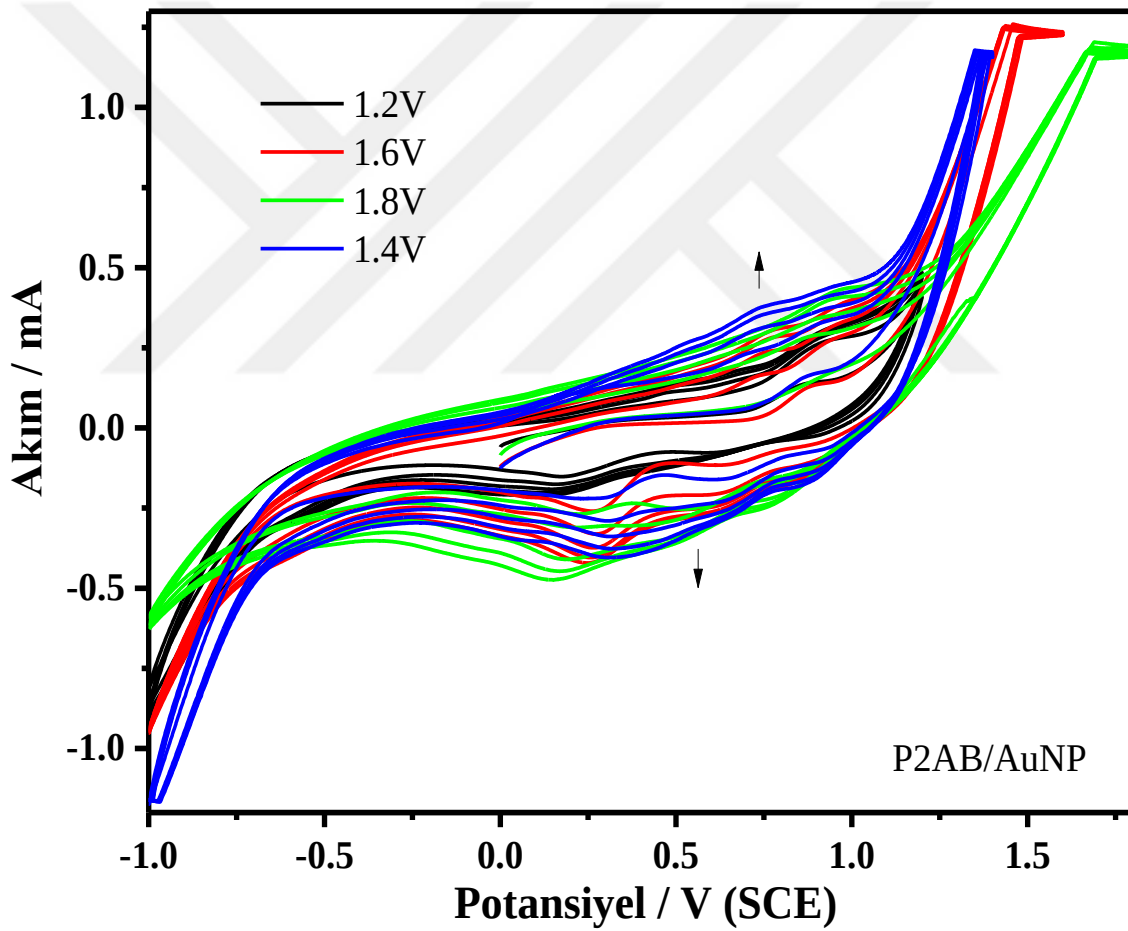
P2AB polimerinin elektron transferini artırmak ve elektrokimyasal reaksiyonlarda katalitik davranışını iyileştirmek için altın nanopartikül ile modifiye edilmesi amaçlandı. Polimerizasyon çözeltisine 10 mM HAuCl₄ ilave edildi. Açık sarı renkli polimerizasyon çözeltisine HAuCl₄ eklendiğinde aniden koyu menekşe renginin oluştuğu gözlemlendi (Şekil 4.10). Bu durumu aydınlatmak amacıyla HAuCl₄ içeren ve içermeyen polimerizasyon çözeltilerinin (asetonitril içinde) UV-Vis ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 4.10a ve b). HAuCl₄ içermeyen polimerizasyon çözeltisinin spektrumunda, 410 nm'de $\pi - \pi^*$ elektronik geçişi ile ilgili olan bir absorpsiyon piki (Şekil 4.10a) vardır. HAuCl₄ varlığında ise 410 nm'deki pik kaybolurken 535 nm'de geniş bir absorpsiyon piki ortaya çıkmıştır (Şekil 4.10b). 2AB monomerinin varlığında ortaya çıkan 535 nm'deki bu pikin metal nanopartiküllerin karakteristik yüzey plazmon rezonans bandı olduğu iyi bilindiğinden [168, 169], bu değişim polimerizasyon çözeltisi içinde AuNP'lerin oluşumunun işareti olarak gösterilebilir. Buna göre HAuCl₄, asetonitril çözeltisinde kısmen protonlanmış 2AB monomerinin varlığında AuNPlere indirgendiği sonucuna varılabilir.



Şekil 4.10. 100 mM 2AB / 75 mM HClO₄ / 100 mM TBAP içeren asetonitril (polimerizasyon) çözeltilerinin (a) HAuCl₄ yokken, (b) 10 mM HAuCl₄ varken alınan UV-Vis spektrumları.

50 mM 2AB içeren polimerizasyon çözeltisine 50 mM daha 2AB eklendiğinde monomerin fazlası çözünmediği halde bu çözeltiye 10 mM HAuCl₄ eklendiğinde monomer tümüyle

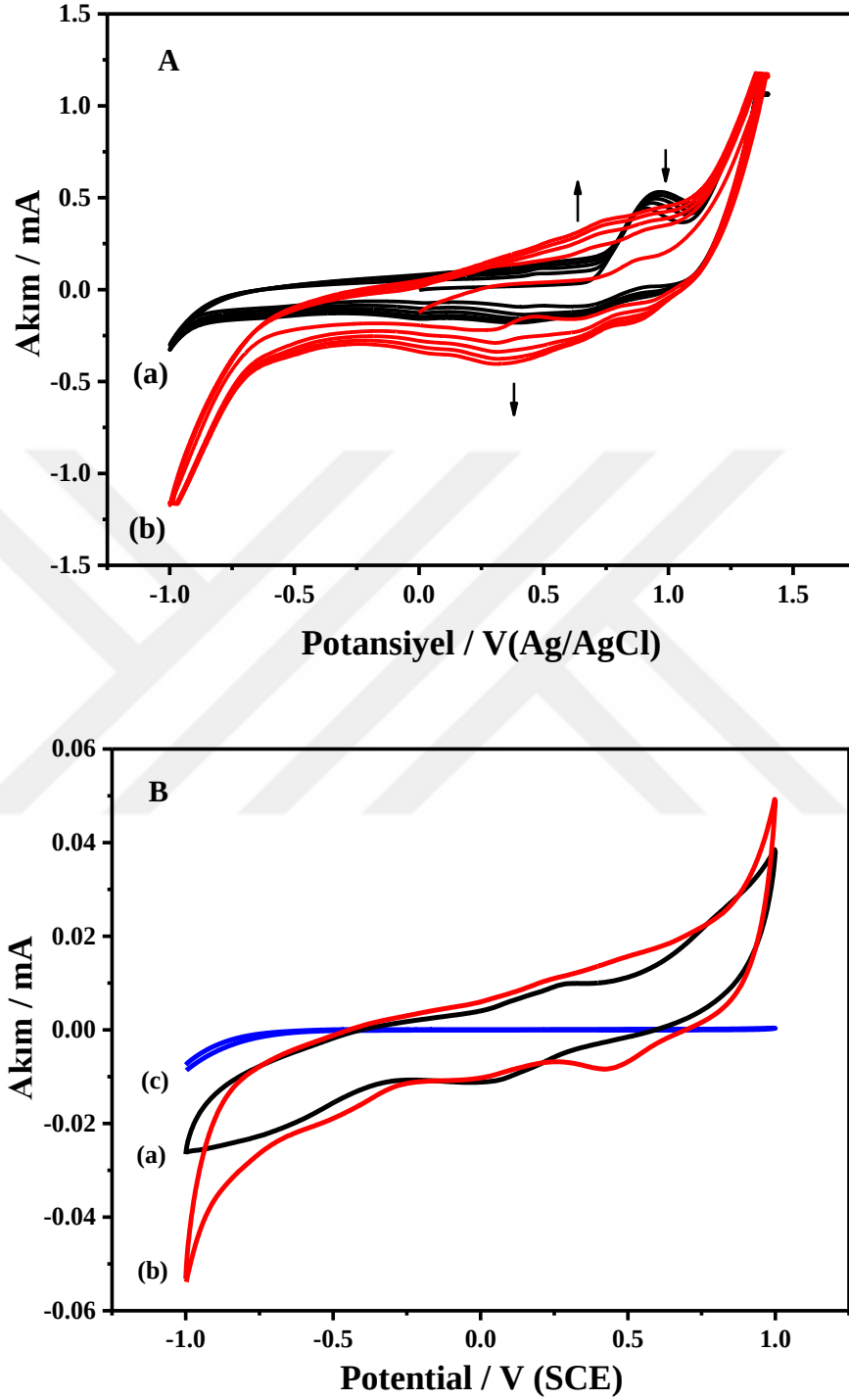
çözündü. Bu nedenle PGE üzerine AuNP içeren P2AB sentezlemek için 50 mM yerine 100 mM monomer içeren polimerizasyon çözeltisi (100 mM 2AB, 75 mM HClO₄, 10 mM HAuCl₄, 100 mM TBAP/asetonitril) kullanıldı. Optimum potansiyel aralığını belirlemek için kompozit filmler -1.0 V ile 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 V potansiyellerinde 100 mVs⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltametri yöntemiyle biriktirildi. Polimerizasyon esnasında alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.11 de sunulmuştur. Buna göre polimerin varlığını gösteren -0.2 V ile 0.7 V arasındaki pik akım şiddetleri karşılaştırıldığında en yüksek pik akım şiddetlerine -1.0 V ile 1.4 V arasında biriktirilen filmde ulaşılmıştır.



Şekil 4.11. 100 mM 2AB / 100 mM TBAP / 75 mM HClO₄ ve 10 mM HAuCl₄ içeren asetonitril çözeltisinde 5 döngü tarama yapılarak biriktirilen P2AB filmlerinin sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogramları, ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Şekil 4.12A da karşılaştırma amacıyla 10 mM HAuCl_4 varlığında ve yokluğunda -1.0 V ile 1.4 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak P2AB filmlerinin hazırlanması esnasında alınan çok döngülü voltamogramlar verilmiştir. Şekil 4.12A (a) da verilen voltamograma göre birinci döngüde 2AB monomeri 0.75 V den sonra yükseltgenmeye başladı ve yaklaşık 0.9 V'da geniş bir pik verdi. 2AB'nin yükseltgenmesiyle ilgili olan bu pikin şiddeti, takip eden döngülerde azaldı ve filmin yükseltgenmesi ve indirgenmesine ait olan -0.2 V ve 0.7 V arasındaki geniş pik şiddeti giderek (film büyüdükçe) arttı. HAuCl_4 (10 mM) varlığında gerçekleştirilen 2AB monomerinin elektropolimerizasyonunda birinci döngüde monomerin yükseltgenmesine ait küçük bir pik görüldü ve bu pik sonraki döngülerde kayboldu (Şekil 4.12A(b)). Polimere ait anodik ve katodik pikler, HAuCl_4 olmadan elde edilenle aynı potansiyel aralığında, ancak pik akım şiddetlerinin daha yüksek olduğu gözlemlendi. Pik akımlarının diğerine göre daha yüksek olması ile polimer oluşumunun HAuCl_4 varlığında daha hızlı gerçekleştiğinin ve PGE üzerinde daha fazla elektroaktif kaplamanın biriktiğinin sonucuna varılabilir.

HAuCl_4 varlığında ve yokluğunda kaplanmış elektrotların elektrokimyasal davranışları pH 6.5 fosfat tampon çözeltisinde (PBS) -1.0 V ile 1.0 V arasında 100 mVs^{-1} tarama hızında voltamogramları alınarak incelendi (Şekil 4.12B). HAuCl_4 varlığında elde edilen P2AB filmin pik akımları, çıplak ve P2AB kaplanmış elektrotların pik akımları ile karşılaştırıldığında daha şiddetli olduğu görülmektedir (Şekil 4.12B'de (b)). Bu da, AuNP nin P2AB ile birlikte biriktirilerek, kaplamanın içine AuNP lerin girdiğine işaret etmektedir. Kaplama içindeki AuNP'ler elektron transfer işlemini kolaylaştırabilir ve PGE üzerinde daha fazla polimerin birikmesini sağlayabilir.

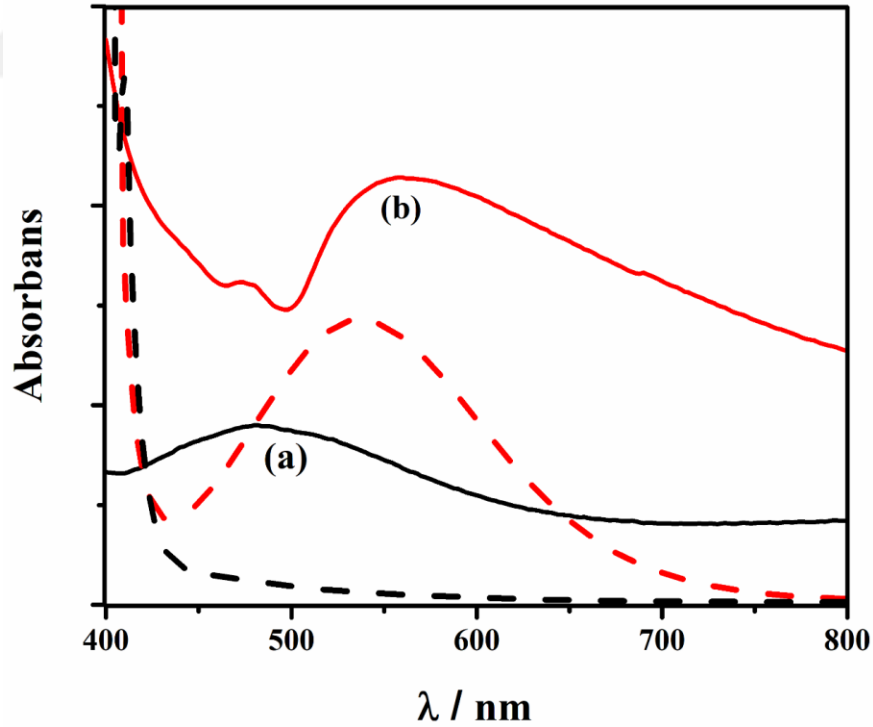


Şekil 4.12. (A) (a) P2AB ve (b) P2AB/ AuNP filmlerinin -1.0 ile 1.4 V aralığında sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogramları (B) (a) P2AB (b) P2AB/AuNP ve (c) çıplak kalem ucu grafit elektrodun pH 6.5 PBS çözeltisinde alınan çok döngülü voltamogramları, ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$).

4.5. Polimerlerin Karakterizasyonu

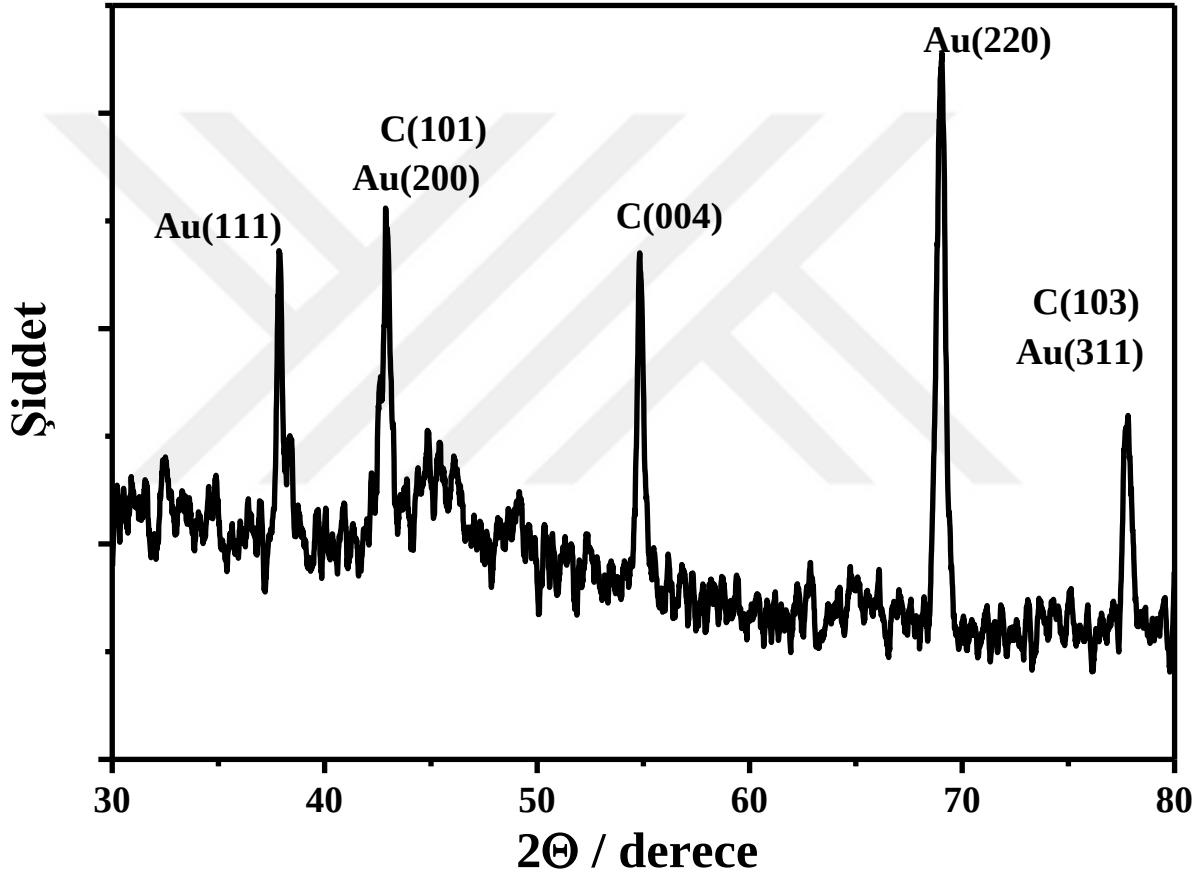
4.5.1. P2AB/PGE ve P2AB/AuNP/PGE modifiye elektrotların spektroskopik karakterizasyonları

H₂AuCl₄ içeren ve içermeyen polimerizasyon çözeltilerinde, P2AB polimerleri dönüşümlü voltametri yöntemiyle ITO elektrotu yüzeyine biriktirildi ve bunların spektrumları Şekil 4.13 de verildi. ITO elektrot yüzeyine kaplanan, soluk sarı renkli P2AB filmi, 485 nm'de geniş bir absorpsiyon bandı verirken, koyu sarı renkli P2AB / AuNP filmi ise, 475 nm ve 555 nm'lik iki absorpsiyon bandına sahiptir. 410 nm'deki monomer pikinin (Şekil.4.10a) ortadan kalkması ve 485 nm'de geniş bir pikin ortaya çıkması (Şekil 4.13a), ITO elektrot yüzeyine P2AB polimerinin biriktirilmesini göstermektedir. Şekil.4.10b ve Şekil 4.13b'deki spektrumlar karşılaştırıldığında ise, AuNP lerin absorpsiyon maksimumlarının, 535 nm'den 555 nm'ye kaydığı görülmektedir. Bu da polimerin içerisindeki AuNP lerin varlığına işaret etmektedir. Sonuçta, Şekil 4.13b 'de 475 nm ve 555 nm'deki pikler, P2AB polimerinin sırasıyla AuNP ler yokluğundaki ve varlığındaki absorbanslarına ait olabilir.



Şekil 4.13. 100 mM 2AB / 75 mM HClO₄ / 100 mM TBAP ve (a) H₂AuCl₄ içermeyen (b) 10 mM H₂AuCl₄ içeren polimerizasyon çözeltilerinden sırasıyla P2AB ve P2AB/AuNP kaplanmış ITO elektrotların UV-Vis spektrumları (Karşılaştırmak için Şekil 4.10 de sunulan polimerizasyon çözeltilerine ait spektrumlar aynı renk ve kesik çizgili gösterimle verilmiştir.)

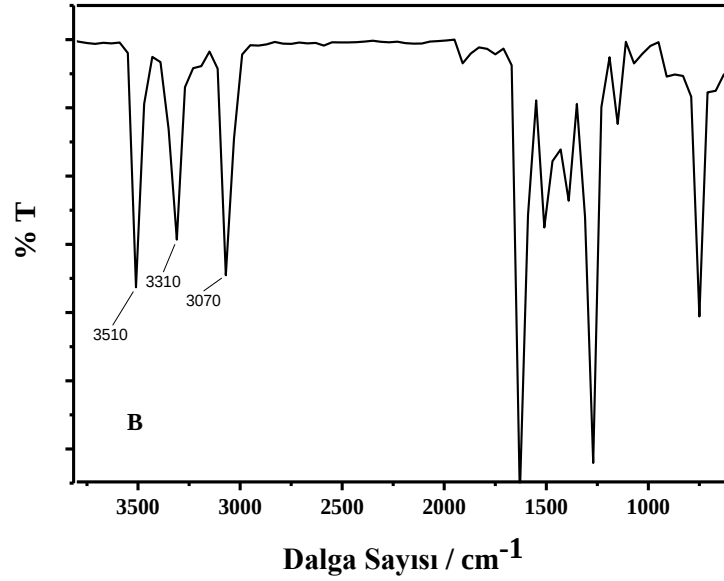
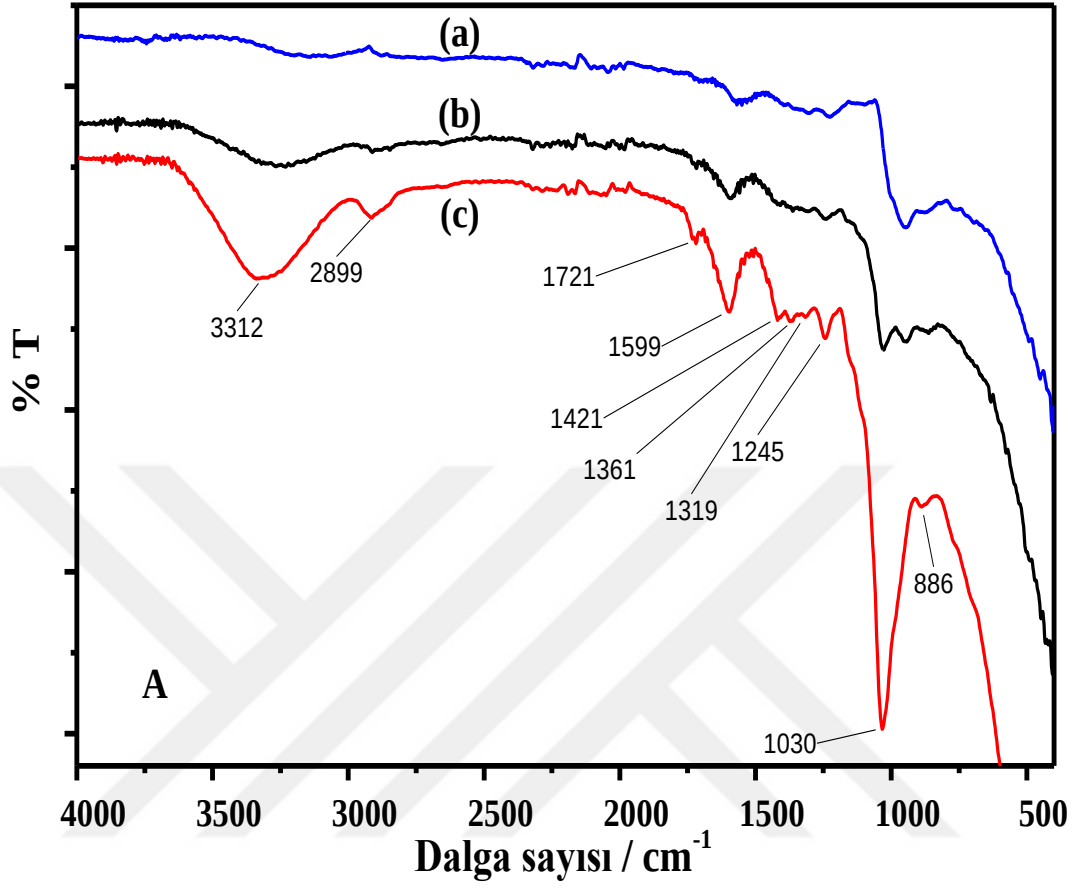
PGE elektrot üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilen P2AB / AuNP filminin XRD sonuçları Şekil 4.14’de yer almaktadır. P2AB / AuNP filmine ait (2θ) 37.8° , 42.8° , 64.9° , ve 77.8° daki pikler Au nanopartiküllerine (JCPDS, kart no. 04-0784) ait kübik faz (111, 200, 220, 311) ile ilişkilidir [170]. Ek olarak, (2θ) 42.8° , 54.8° ve 77.8° civarında grafitte ait (101, 004, 103) pikler de görülmektedir [171]. Bu sonuçlara göre, Au nanopartiküller ve P2AB polimeri PGE yüzeyinde bir arada bulunmaktadır.



Şekil 4.14. P2AB/AuNP/PGE nin XRD spektrumu.

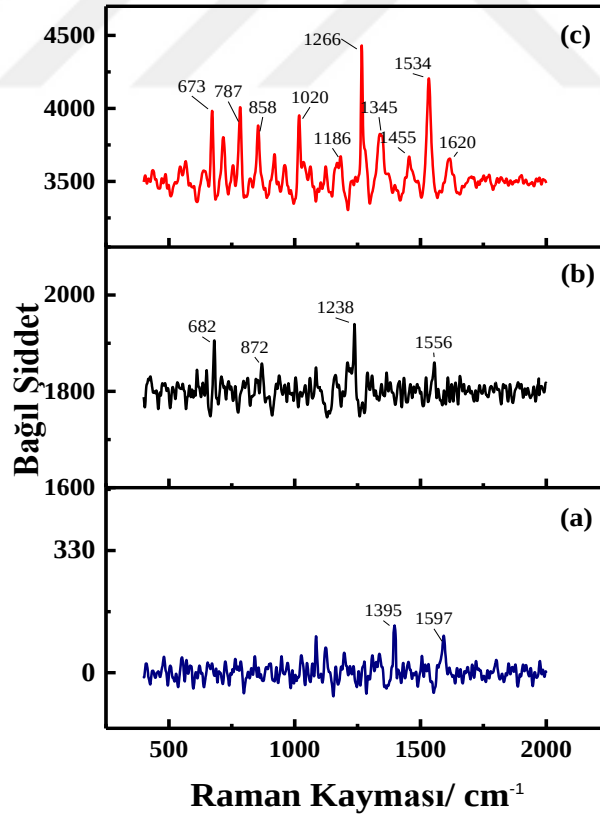
P2AB ve P2AB/AuNP kaplanmış PGE’leri karakterize etmek için FTIR spektroskopisi kullanıldı. Karşılaştırmak için sentezlenen 2AB monomerinin FTIR spektrumu da alındı (Şekil 4.15B). 2-(2-aminofenil) benzimidazolün spektrumunda, 3510 cm^{-1} ’de fenil halkasındaki NH_2 fonksiyonel grubuna ait N-H titreşimleri ve 3310 cm^{-1} ile 3070 cm^{-1} ’de benzimidazol halkasındaki N-H grubuna ait titreşimlerle ilgili keskin pikler görülmektedir (Şekil 4.15B).

Polimerizasyon gerçekleştirildiğinde ise monomerde gözlenen bu keskin pikler yerini yayvan piklere bırakmıştır. Kaplanmış elektrotların spektrumları karşılaştırıldığında ise P2AB /AuNP filminin pikleri ile P2AB homopolimerinin pikleri benzer olmakla birlikte (Şekil 4.15A(c)), AuNP varlığında piklerin daha uzun dalga sayılarına kaydığı ve daha şiddetlendiği görülmektedir. Bu kaymalar, P2AB'nin AuNP ler ile etkileşiminden kaynaklanabilir. P2AB / AuNP filminin spektrumunda 3312 cm^{-1} 'deki geniş bant N-H gerilme titreşimine karşılık gelir [172]. 2900 cm^{-1} 'deki bant, aromatik polimer zincirlerindeki C-H titreşimlerine aittir [173]. Benzimidazol grubunun ait C = N ve C = C gerilme titreşimleri 1600 cm^{-1} civarında geniş bir bant olarak ortaya çıkmaktadır [174]. Ayrıca, 1421 cm^{-1} 'deki pik, orto sübstitüe fenil grubunun halka titreşimiyle ilgilidir [173]. Benzimidazol grubunun C-N gerilme ve N-H eğilme titreşimleri 1319 ve 1361 cm^{-1} civarında ortaya çıkmıştır [173]. 1245 cm^{-1} 'deki pik, benzimidazol ve fenil halkasındaki C-H bağlarının düzlem içi bükülmesi ile ilgilidir [174]. 1030 cm^{-1} 'deki bant, polimer zincirlerinde pozitif yüklerin varlığını gösterir, bunun yanında aminofenil grubunun C-N gerilme titreşimiyle de ilişkilendirilebilir [173, 175].



Şekil 4.15. A) (a) Çıplak PGE ve (b) P2AB (c) P2AB/AuNP filmleri kaplanmış PGE'lerin, B) 2AB monomerinin FTIR spektrumları.

P2AB ve P2AB/AuNP kaplanmış ve çıplak PGE'ler Yüzey zenginleştirilmiş raman spektroskopisi yöntemi ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.16). Çıplak kalem ucu grafit elektrodun spektrumunda 1395 cm^{-1} ve 1597 cm^{-1} deki pikler grafitte ait D ve G bantlarıdır (Şekil 4.16a). Polimer filmlerle kaplanmış PGE lerin spektrumları karşılaştırıldığında ise, AuNP lerin varlığında belirgin pikler ortaya çıkmıştır. P2AB /AuNP filminin spektrumunda, 958 cm^{-1} 'deki pik, ClO_4^- (Cl-O titreşimi) karşıt iyonuna karşılık gelir [176]. 673 cm^{-1} de C-C-C düzlem dışı bükülme titreşimi ve 787 cm^{-1} ile 858 cm^{-1} de C-H düzlem dışı bükülme titreşimi ile ilgili bantlardır. 1123 cm^{-1} ve 1186 cm^{-1} 'deki bantlar ise C-H düzlem içi bükülmesiyle ilişkilidir [177]. 1020 cm^{-1} ve 1455 cm^{-1} 'deki bantlar C-C aromatik halka zincir titreşimleri ile ilgilidir [177]. Ayrıca, 1266 cm^{-1} , 1345 cm^{-1} , 1534 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1} deki bantlar, sırasıyla C-C gerilmesi, C-N gerilmesi, N-H düzlem içi bükülme ve aromatik halkanın C = N titreşimine atfedilebilir [178, 179].

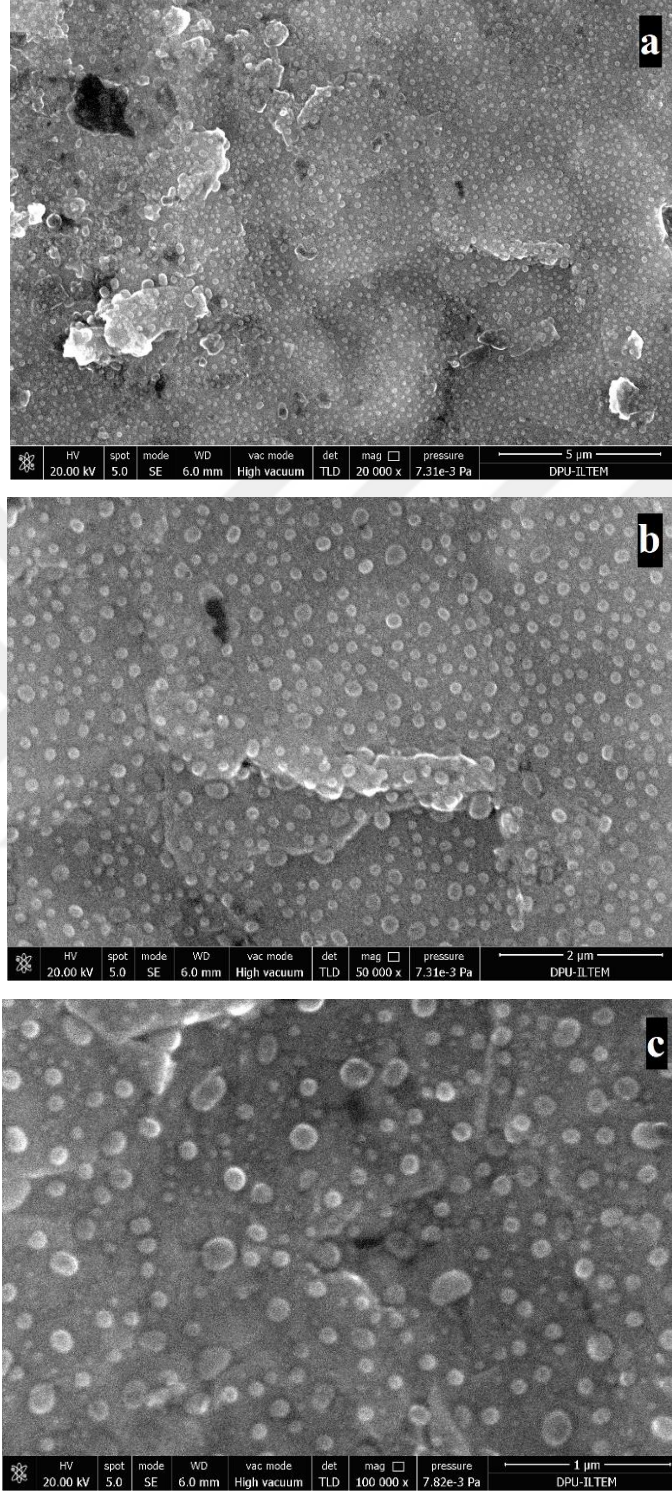


Şekil 4.16. (a) Çıplak PGE ve (b) P2AB (c) P2AB / AuNP filmleri kaplanmış PGE'lerin RAMAN spektrumları.

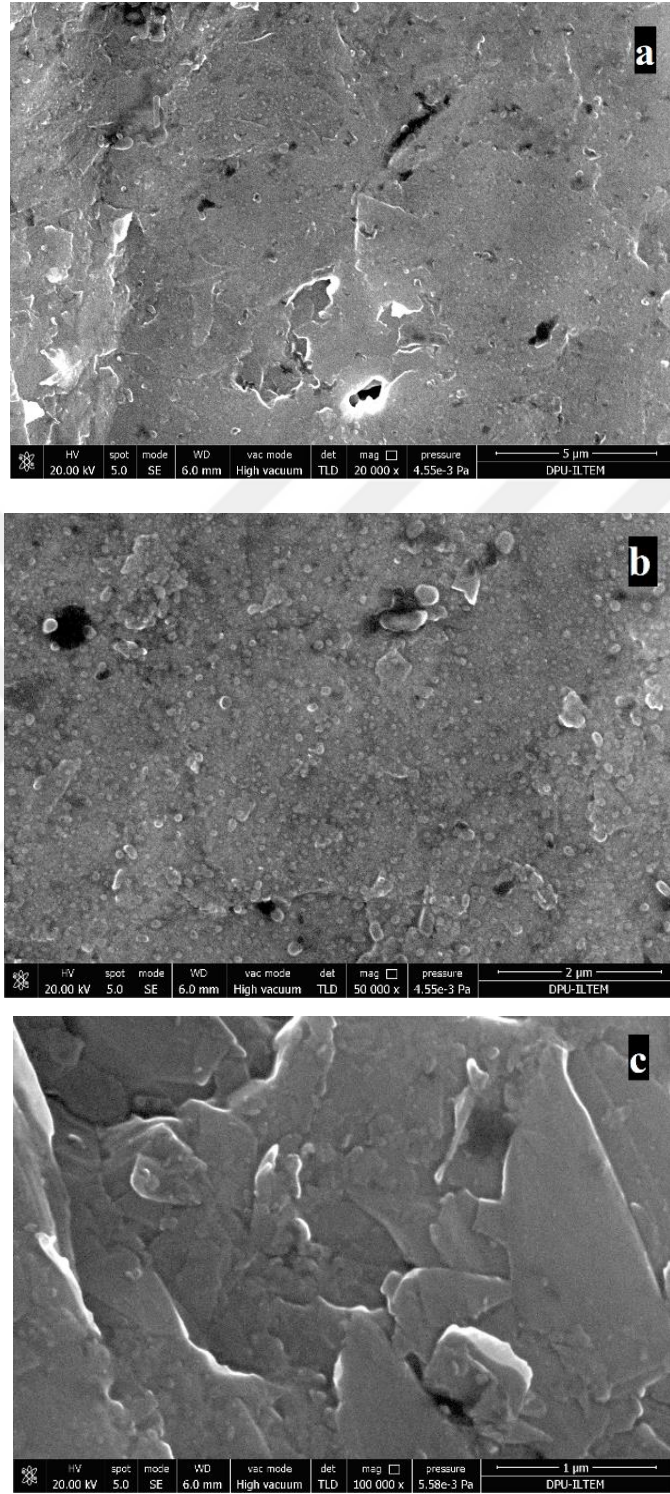
4.5.2. P2AB/PGE ve P2AB / AuNP/PGE modifiye elektrotların SEM-EDX yöntemleri ile yüzey karakterizasyonları

P2AB homopolimeri ve P2AB / AuNP filmi kaplanmış PGE'lerin morfolojik yapıları incelemek için Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) kullanıldı. Öncelikle HClO₄ içermeyen polimerizasyon çözeltisinde (100 mM 2AB / 100 mM TBAP / asetonitril) PGE üzerinde nötral P2AB (N-P2AB) homopolimerinin ve HClO₄ içeren polimerizasyon çözeltisinde sentezlenmiş P2AB homopolimerinin FESEM görüntüleri alındı. HClO₄ varlığında ve yokluğunda hazırlanan N-P2AB ve P2AB filmlerine ait FESEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.17 ve 4.18 de verildi. Daha sonra HAuCl₄ eklenmiş polimerizasyon çözeltisinde (100 mM 2AB / 100 mM TBAP / 75 mM HClO₄ / 10 mM HAuCl₄ / asetonitril) PGE yüzeyine biriktirilen P2AB/AuNP filmin FESEM görüntüleri alındı (Şekil 4.19). Ayrıca N-P2AB, P2AB ve P2AB/AuNP kaplamalarının elementel analizi için EDX spektrumları da sırasıyla Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.22 de verildi.

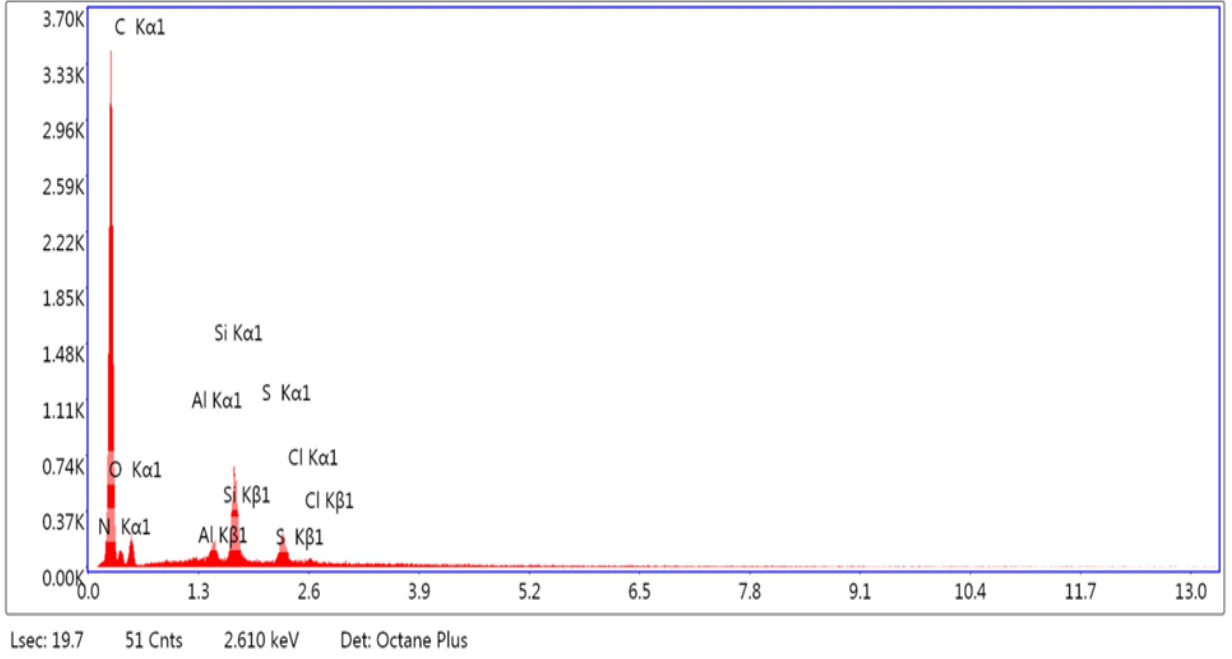
Şekil 4.17 (a) 'da görüldüğü gibi, N-P2AB filmi küresel tanecikli pürüzlü bir yüzey sergiler. Şekil 4.18 (a) da ise düz tabakalar ile yer yer küresel taneciklerin yer aldığı homojen olmayan bir yüzey görülmektedir. Öte yandan, P2AB / AuNP'lerin FESEM görüntülerinde (Şekil 4.21 (a)), içinde ve yüzeyinde küresel parçacıklar içeren parça parça tabakalar şeklinde bir kaplama görülmektedir. Elektrot yüzeyindeki küresel parçacıklar, polimer ile biriken Au'nın kanıtı olabilir. Au'nın bulunup bulunmadığını anlamak için, ikincil elektron (SE) dedektörü yerine geri saçılan elektron (BSE) dedektörü içeren SEM ile (Şekil 4.21 (d)) ve ayrıca EDX-Au haritalaması ile (Şekil 4.23) yüzey analizi gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırmak için her iki dedektörle aynı bölgeden alınan görüntüler Şekil 4.21 (c) ve Şekil 4.21 (d) de verilmiştir. Au'nın yüzeydeki kontrastı, Şekil 4.21(d) 'de kolayca görülebilir. Au'nın EDX haritalamasında (Şekil 4.23) ise, kaplamada Au'nın yoğun ve neredeyse homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Şekil 4.21 (a), elektroaktif yüzey alanına sahip olan Au nanopartikül kümelerinin boyutlarının 30 - 400 nm arasında değiştiğini göstermektedir. Daha yüksek büyütmede (Şekil 4.21(b)) ise, 8 ile 10 nm aralığındaki Au nanopartiküllerin aglomere olarak büyük altın parçacıkları oluşturduğu görülmektedir.



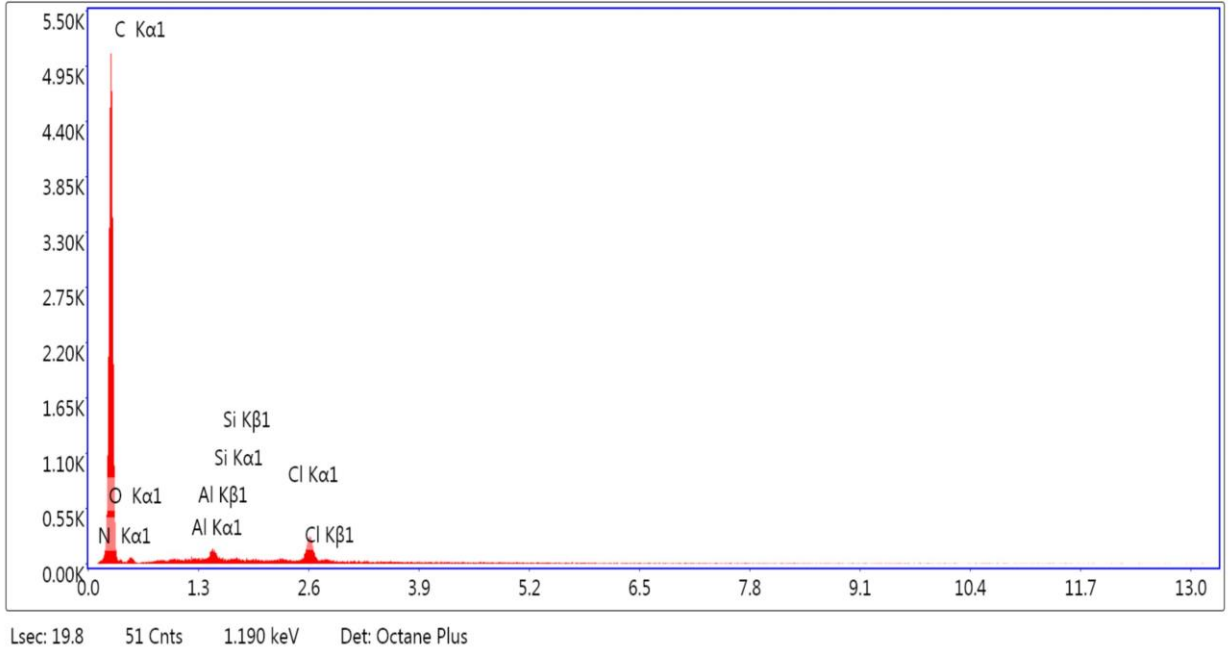
Şekil 4.17. Nötral P2AB kaplanmış PGE nin **(a)** 20000x **(b)** 50000x **(c)** 100000x ölçeklendirilmiş FESEM görüntüleri.



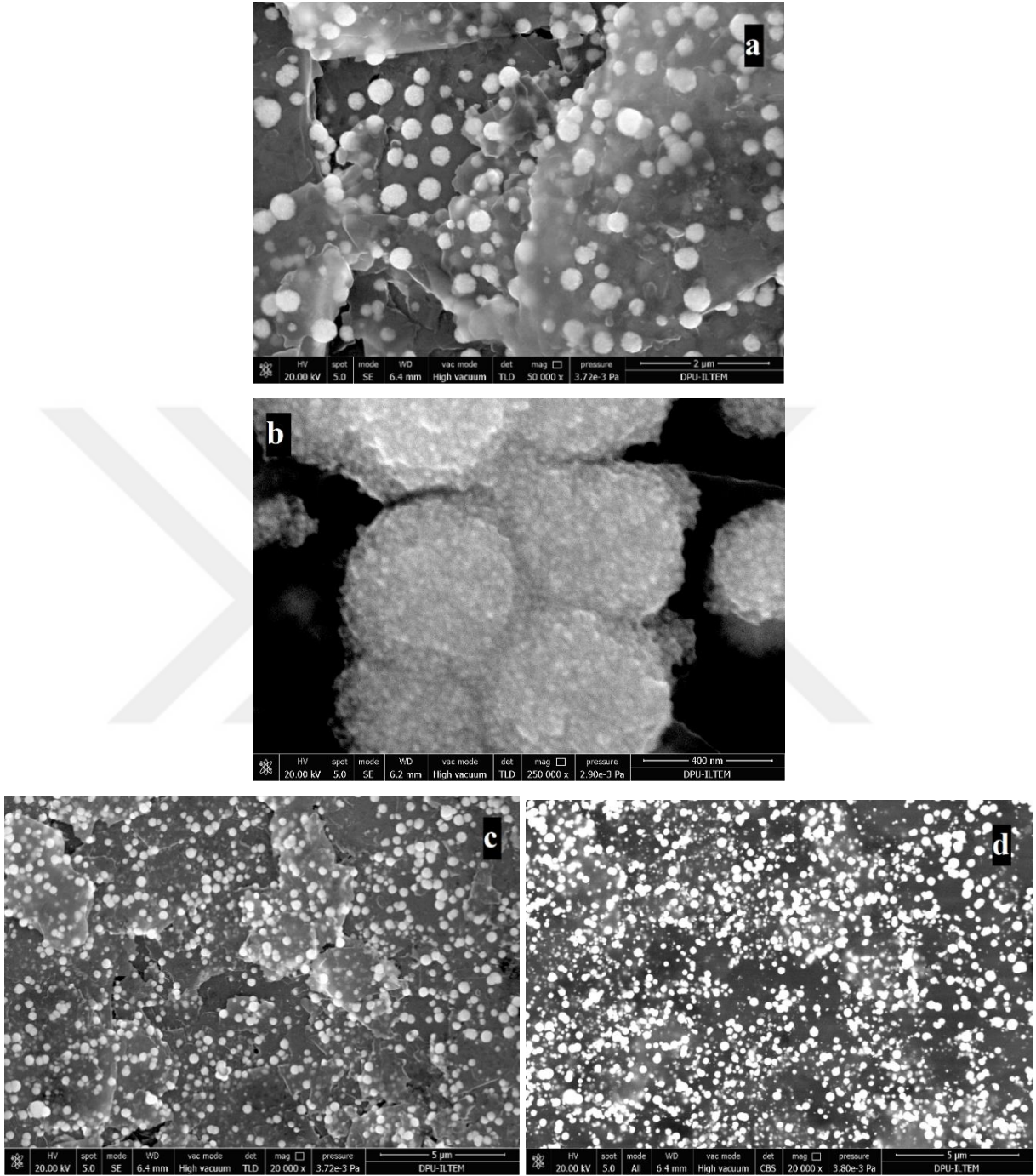
Şekil 4.18. P2AB kaplanmış PGE nin (a) 20000x (b)50000x (c)100000x ölçeklendirilmiş FESEM görüntüleri.



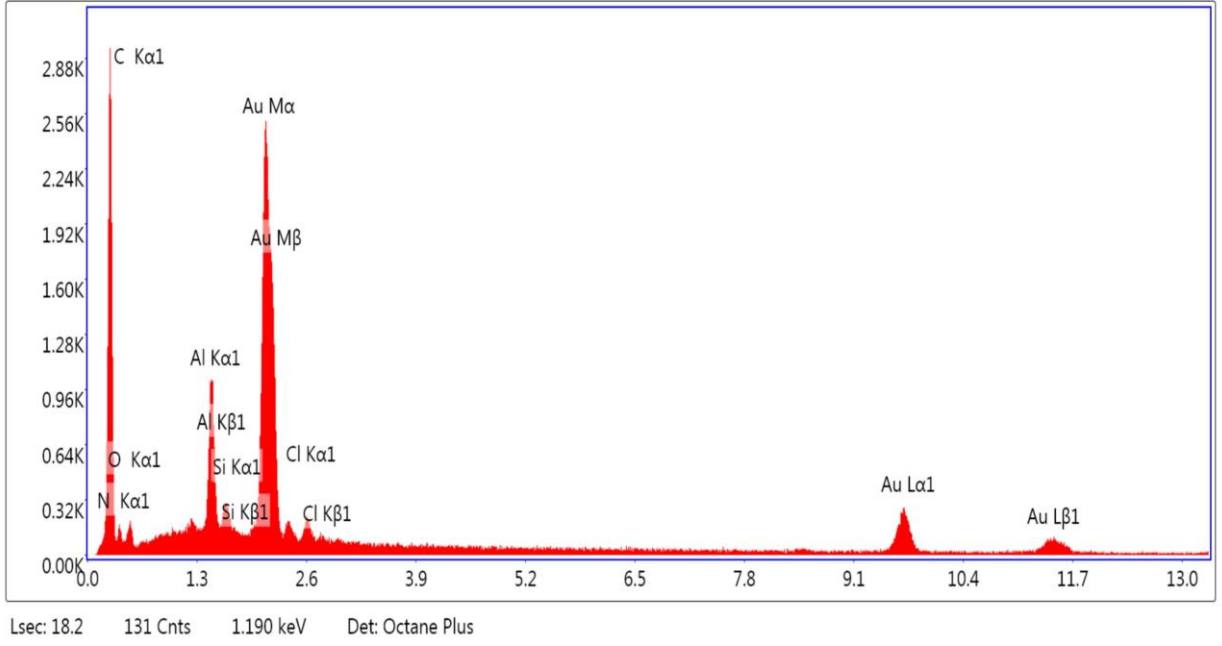
Şekil 4.19. Nötral P2AB kaplanmış PGE'nin EDX spektrumu.



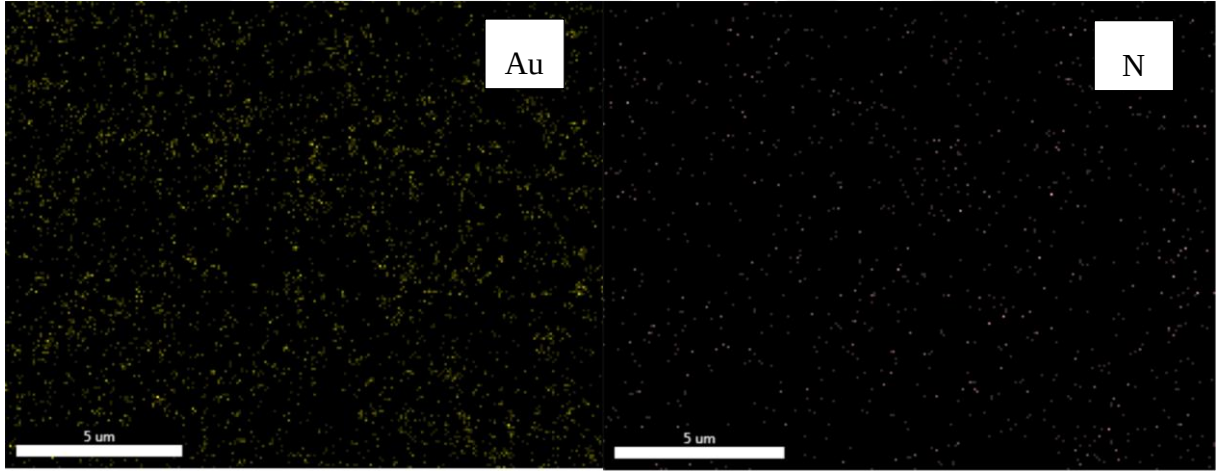
Şekil 4.20. P2AB kaplanmış PGE'nin EDX spektrumu.



Şekil 4.21. P2AB/AuNP kaplanmış PGE'nin (a) 50000x (b) 250000x ile 20000x ölçeklendirilmiş (c) SEM-SE (d) SEM-BSE, FESEM görüntüleri.



Şekil 4.22. P2AB/AuNP kaplanmış PGE'nin EDX spektrumu.



Şekil 4.23. P2AB/AuNP kaplanmış PGE'nin EDX Au ve N haritalamaları.

Çizelge 4.1. Nötral P2AB, P2AB ve P2AB/AuNP kaplanmış kalem ucu elektrotların EDX analizi ile elde edilen element bileşimleri.

Modifiye elektrot	%C	%N	%O	%Cl	%Au
Nötral P2AB	79.11	12.89	5.57	0.08	-
P2AB	81.15	13.17	4.80	0.57	-
P2AB/AuNP	81.10	1.72	5.00	0.53	4.11

EDX analizlerinden elde edilen elementlerin atomik yüzdelere ait veriler Çizelge 4.1 de sunuldu. Buna göre, PGE elektroda özgü Al, Si elementleri tüm polimer film kaplamalarında görülmüştür. N-P2AB, P2AB ve P2AB/AuNP filmlerinde polimerin yapısında yer alan N elementi ve destek elektrolitte yer alan Cl elementi (ClO_4^-) elektrot yüzeyine biriken polimerinin katkılanmış olduğunun ispatıdır. P2AB/AuNP filminde ise polimer ile birlikte elektrot yüzeyinde Au'nın biriktiği açıkça görülmektedir.

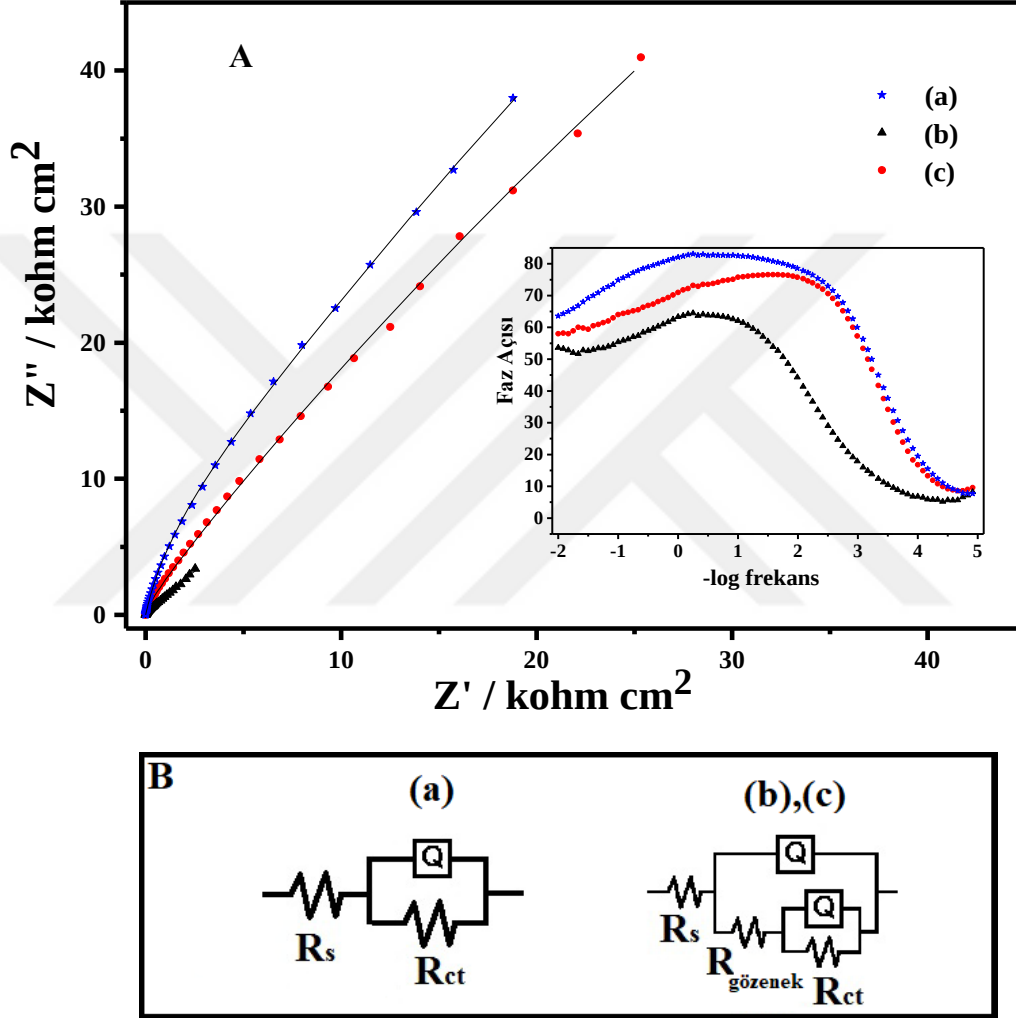
4.5.3. Kuru iletkenlik

Oda sıcaklığında P2AB ve P2AB / AuNP filmlerinin kuru iletkenlik değerlerini ölçmek için dört uç iletkenlik ölçüm tekniği kullanıldı. P2AB iletkenlik değeri dört uç iletkenlik cihazının ölçüm sınırları dışında olduğu için ölçülemedi. P2AB/AuNP filminin kuru iletkenlik değeri ise 1.3×10^{-4} S/cm olarak belirlendi. İletkenlikteki ölçülebilir değişiklik, hem Au'nın varlığının hem de polimerdeki daha uzun polimer zincirlerin oluşumunun bir sonucu olabilir.

4.5.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrot yüzeyinin elektriksel özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. Şekil 4.24, 100 mM PBS (pH 6.5) içinde P2AB homopolimeri (Şekil 4.24 (b)) ve P2AB/AuNP kompozit (Şekil 4.24 (c)) filmleri kaplanmış PGE'ler için Nyquist ve Bode eğrilerini göstermektedir. PGE üzerinde iletken filmlerin modifikasyonunu kanıtlamak için, çıplak PGE'nin EIS spektrumu da alındı (Şekil 4.24 (a)). ZSimpWin (Sürüm 3.50) programı kullanılarak Nyquist eğrilerine uygun eşdeğer devre modelleri (Şekil 4.24B) simüle edildi. Şekil 4.24B (a) da çıplak PGE için ve Şekil 4.24B (b,c) de P2AB ve P2AB/AuNP kaplanmış PGE elektrotlar için önerilen eşdeğer devreler verilmiştir. Deneysel eğriler ile uygun eşdeğer devre modeline göre türetilen teorik eğrilerin karşılaştırılmış halleri de Şekil 4.24 da verilmiştir. Eşdeğer devre elemanları ve χ^2 (ki kare) değerleri Çizelge 4.2 de sunulmuştur.

Buradaki R_s , $R_{gözenek}$ ve R_{ct} terimleri, çözelti direncini, elektrolit polimer ara yüzeyindeki gözenek direncini ve polimer elektrot ara yüzeyindeki yük aktarım direncini belirtir. Q , homojen olmayan sistem için çift tabaka kapasitansı yerine kullanılan sabit faz elemanını (CPE) ifade eder [24].



Şekil 4.24. (a) Çıplak (b) P2AB ve (c) P2AB/AuNP kaplanmış elektrotların **A)** açık devre potansiyellerinde pH 6.5 fostat tampon çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğriler (içindeki şekil faz açısı-log(frekans) (Bode eğrileri)) **B)** empedans davranışına uygun olan eşdeğer devre modelleri.

Çizelge 4.2'ye göre, P2AB kaplanmış PGE, çıplak PGE'den on kat daha düşük R_{ct} (ve $R_{toplaml}$) değerine sahiptir. Bu, PGE'nin yüzeyine iletken polimerin başarılı bir şekilde modifiye edilmesine işaret etmektedir. Bununla birlikte, P2AB/AuNP'lerin $R_{gözenek}$ (ve $R_{toplaml}$) değeri,

P2AB kaplanmış filminkinden on kat daha yüksektir. Daha yüksek gözenek direnci, kompakt filmin gözeneklerine AuNP girmesiyle ilişkili olabilir.

Çizelge 4.2. (a) Çıplak PGE ve (b) P2AB (c) P2AB/AuNP ile kaplanmış modifiye PG elektrotların açık devre potansiyellerinde pH 6.5 fosfat tampon çözeltisinde alınan Nyquist eğrilerinden elde edilen empedans parametreleri.

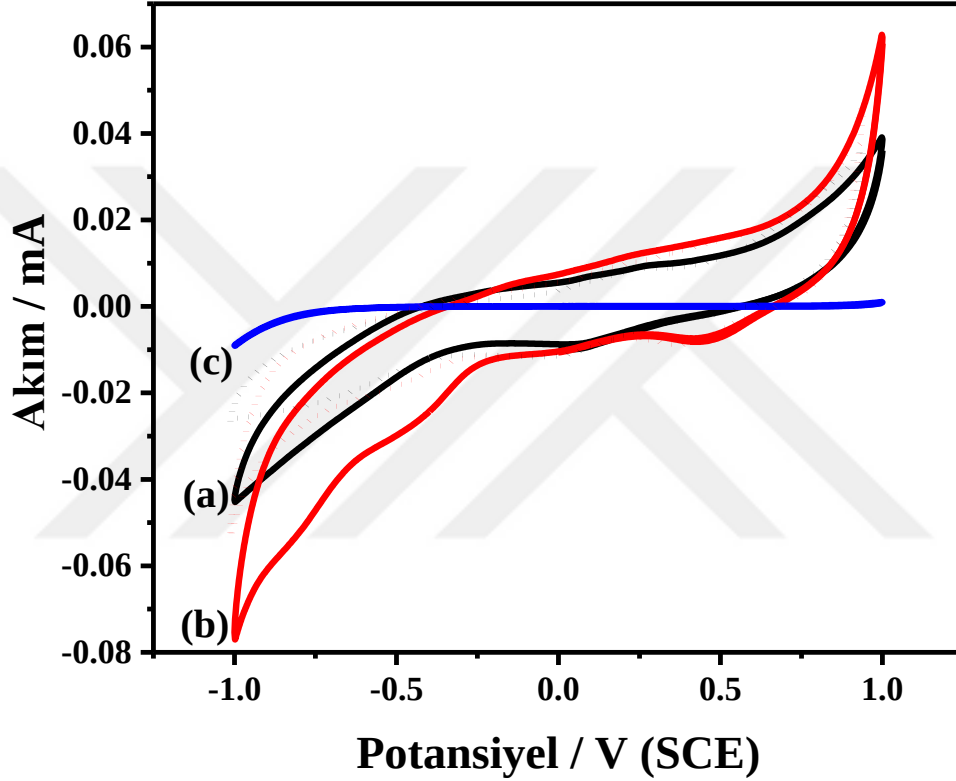
	$R_s /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{\text{gözenek}} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 /$ $F \text{ cm}^{-2}$	$R_{ct} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_2 /$ $F \text{ cm}^{-2}$	R_{toplam} $\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
a	0.693	-	-	1.05×10^5	2.12×10^{-4}	1.05×10^5	0.00343
b	4.20	3.96×10^3	9.73×10^{-4}	1.30×10^4	1.13×10^{-3}	1.70×10^4	0.00271
c	2.46	2.15×10^4	9.34×10^{-5}	9.50×10^4	1.14×10^{-4}	1.10×10^5	0.00225

4.6. P2AB/AuNP/PGE ile H₂O₂ tayini

4.6.1. P2AB/AuNP filmin H₂O₂ ile etkileşimin incelenmesi

PGE üzerine optimum çözelti koşullarında (100 mM 2AB / 100 mM TBAP / 75 mM HClO₄ ve 10 mM HAuCl₄) sentezlenen P2AB/AuNP filminin H₂O₂ ye karşı elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak incelendi. Şekil 4.25 de -1.0 V ile 1.4 V potansiyel aralığında 5 döngü ile hazırlanmış AuNP içeren ve içermeyen P2AB filmlerin ve karşılaştırmak için çıplak PGE nin, 1.0 mM H₂O₂ içeren pH 6.5 PBS (100 mM) de elektrokimyasal davranışları sunuldu. Çıplak elektrot H₂O₂'ye yanıt vermezken (Şekil 4.25 (c)), kaplanmış elektrotların (Şekil 4.25 (a), (b)) indirgenme akımlarında önemli miktarda artış görülmüştür. Bu akımların sadece filmlerin elektroaktivitelerine mi yoksa filmlere ek olarak H₂O₂ in katkısıyla mı olup olmadığını belirlemek için H₂O₂ varlığında (Şekil 4.25 a ve b) ve yokluğunda (Şekil 4.25 de noktalı voltammogramlar, filmlerin Şekil 4.12B verilen boş çözelti davranışları) alınan voltamogramlar aynı şekil içinde sunuldu. H₂O₂ varlığında alınan voltamogramların indirgenme pik akımlarında önemli bir artış olduğundan, ortaya çıkan akımın sadece filmin elektroaktivitesine ait olmadığı anlaşıldı. Bu durum H₂O₂ ile kompozit içindeki 2AB arasında gerçekleşen katalitik reaksiyon ile açıklanabilir: H₂O₂ indirgenirken P2AB polimeri yükseltgenmektedir. AuNP varlığında ve yokluğunda kaplanmış elektrotlar (Şekil 4.25 (a) ve (b)) karşılaştırıldığında, hemen hemen benzer davranış sergilerler, fakat P2AB/AuNP kaplanmış

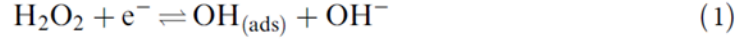
elektrot için hem yükseltgenme hem de indirgenme pik akımlarında artış vardır. (Şekil 4.25 (b)). Özellikle, AuNP lerin varlığında yaklaşık -0.8 V daki indirgeme akımı önemli ölçüde artmıştır. Sonuç olarak, P2AB'nin AuNP ler ile kompozit oluşturulması durumunda, kaplama içindeki AuNP'lerin H_2O_2 'nin indirgenmesini etkili bir şekilde katalize edebildiğini göstermektedir.



Şekil 4.25. (a) P2AB/PGE (b) P2AB/AuNP/PGE (c) çıplak PGE'lerin pH 6.5 PBS'de 1.0 mM H_2O_2 varlığında alınan voltamogramları (noktalı voltamogramlar (aynı renk ile gösterilen voltamogramların H_2O_2 yokken alındığındaki halleri, yani Şekil 4.12B verilen boş çözelti davranışları, karşılaştırmak için verilmiştir), ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$)).

AuNP varlığındaki H_2O_2 ye cevabın artışını aydınlatabilmek için çıplak Au elektrot üzerinden H_2O_2 in elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelendi. Bu amaçla çıplak Au elektrotta -1.0 V ile 1.0 V da 1.0 mM dan 20.0 mM a kadar giderek artan derişimlerde H_2O_2 içeren PBS çözeltilerinin voltamogramları alındı. Çıplak Au elektrotta 1.0 mM H_2O_2 ilavesiyle -0.85 V da bir indirgenme piki görüldü. Ayrıca ilave edilen H_2O_2 derişimin artmasıyla

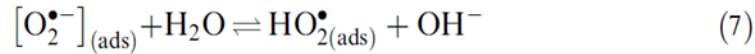
bu pik şiddetinin arttığı ve -0.3 V da nispeten daha küçük akım şiddetinde yeni bir pikin daha ortaya çıktığı gözlemlendi. Bu iki pik sırasıyla H₂O₂ (R1-R3) ve O₂ nin (H₂O₂ in indirgenme ürünü) (R5) indirgenme pikleriyle ilişkili olduğu bilinmektedir [180]. -0.85 V daki pik için aşağıdaki mekanizma önerilebilir [181, 182]:



-0.3 V da ortaya çıkan ikinci pik de, H₂O₂'nin Au varlığında katalitik olarak ayrışmasıyla elektrot yüzeyinde oluşan O₂ nin (R4) H₂O₂'ye indirgenmesinden kaynaklanmaktadır (R5) [183]. Şekil 4.26A içinde verilen resimde de görüldüğü üzere deney esnasında oluşan O₂ çıkışı bu mekanizmayı destekler niteliktedir.

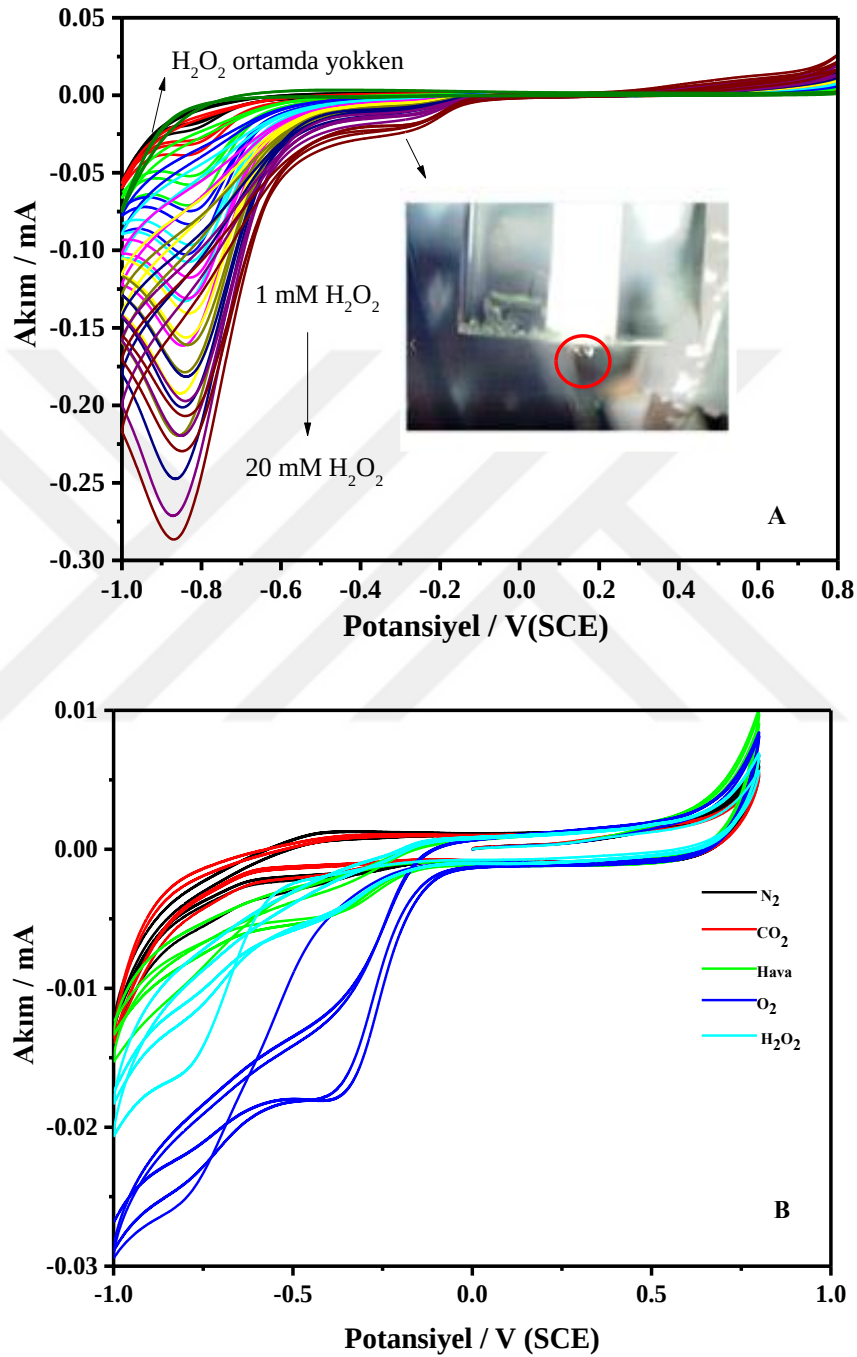


Elektrot yüzeyinde oluşan O₂ nin indirgenme mekanizması, genellikle oksijen veya süperoksit (O₂^{•-}) adsorpsiyonunu içeren iki elektronlu bir süreçle ilerlediği kabul edilir. Au elektrotta O₂ nin indirgememesinin aşağıda gösterilen mekanizma ile gerçekleştiği öne sürülmüştür [92]:



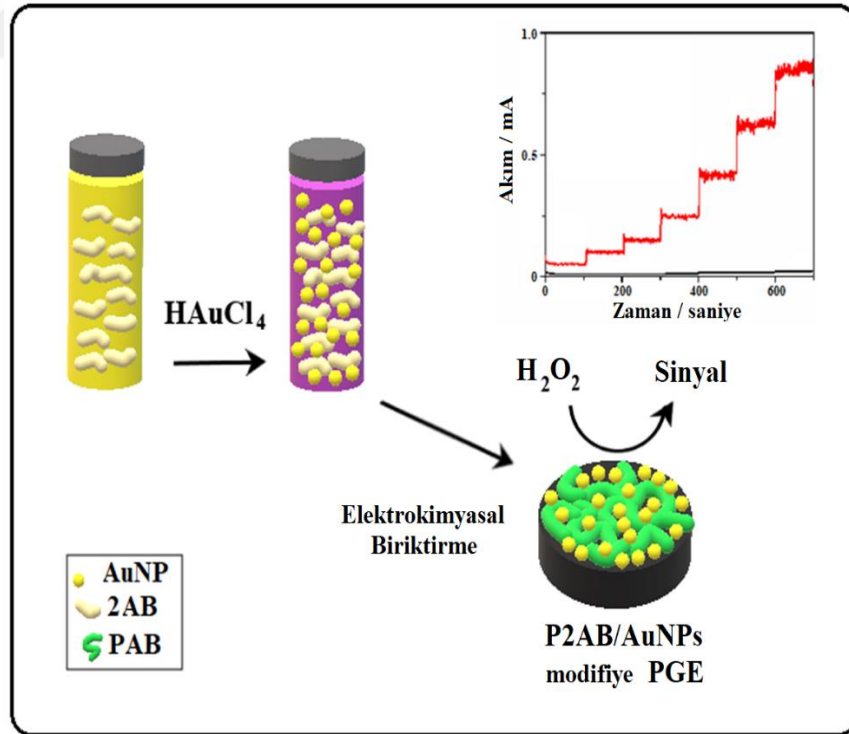
Au elektrot yüzeyinde oluşan gazın, O₂ olduğunu doğrulamak için 100 mM PBS çözeltisinden 5 dakika süreyle sırasıyla N₂, kuru hava, CO₂ ve O₂ gazları geçirilerek dönüşümlü voltamogramlar alındı (Şekil 4.26B) ve 1.0 mM H₂O₂ varlığında alınan voltamogram ile karşılaştırıldı (Şekil 4.26A). -1.0 V ile 1.0 V aralığında Au elektrot CO₂ e cevap vermezken, O₂ varlığında -0.3 V ve -0.8 V civarında iki geniş indirgenme (R5) pikleri gözlenmiştir. Özellikle

-0.3 V daki geniş pik kuru hava ve H_2O_2 'nin ki ile karşılaştırıldığında daha şiddetlidir. Bu da pikin O_2 nin indirgenmesine ait olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.26. Çıplak Altın elektrodun pH 6.5 PBS de **A)** 1.0 mM dan 20.0 mM a kadar artan derişimde H_2O_2 eklendikten sonra alınan **B)** 5 dk N_2 , CO_2 , kuru hava ve O_2 geçirildikten sonra ve azot atmosferinde 1.0 mM H_2O_2 ilave edildikten sonra alınan voltamogramlar, ($v=100 \text{ mVs}^{-1}$)

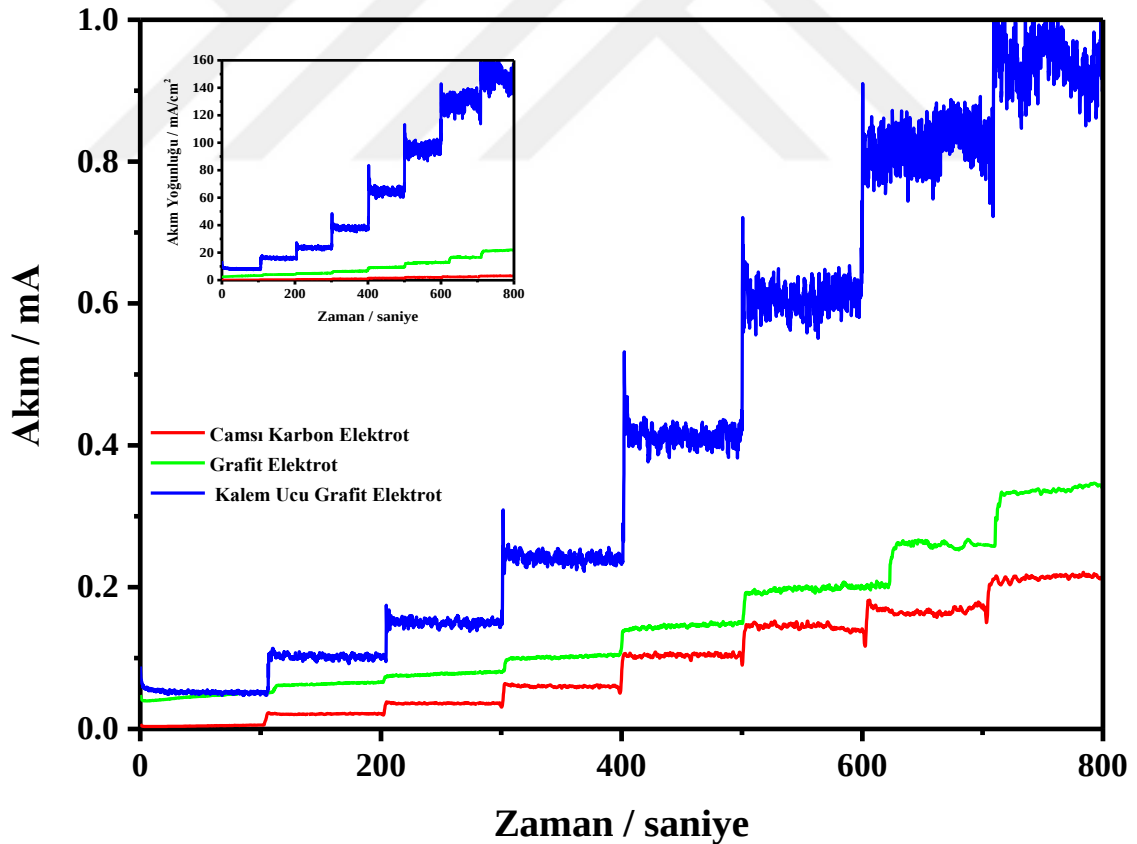
H_2O_2 indirgenmesiyle Au elektrot üzerinden O_2 gazının çıkışı gözlenirken, P2AB ve P2AB/AuNP kaplanmış elektrotlarda herhangi bir gaz çıkışı gözlenmemiştir (Şekil 4.25a,b). O_2 çıkışının sadece metal (Au yüzey) varlığında katalitik olarak (R4) gerçekleştiği bilinmektedir [184]. P2AB/AuNP kaplanmış elektrotta ise az miktarda (% 4.1 atomikçe EDX sonuçlarına göre) AuNP lerin kompozit film içine homojen olarak dağılması sayesinde film yüzeyinde O_2 gazının oluşumu gerçekleşmemektedir. H_2O_2 , AuNP içeren ve içermeyen film yüzeylerinde P2AB sayesinde katalitik reaksiyon ile indirgenmektedir: H_2O_2 indirgenirken P2AB polimeri yükseltgenmektedir. Bunun yanında filmin içinde AuNP bulunduğunda -0.8 V daki pik şiddetinin arttığı Şekil 4. 25 de gösterilmiştir. Bu, kompozit içinde bulunan AuNP lerin H_2O_2 indirgenmesini katalizlemesinden ve/veya P2AB filminin iletkenliğini arttırmasından kaynaklanabilir. Sonuç olarak, P2AB ile AuNP lerin kombinasyonu ile hazırlanan modifiye elektrot H_2O_2 'nin indirgenmesinde yüksek elektrokatalitik aktivite sergilemektedir. P2AB/AuNP/PGE'nin H_2O_2 'ye amperometrik cevabının şematik gösterimi Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. P2AB/AuNP/PGE'nin H_2O_2 'ye amperometrik cevabının şematik gösterimi.

4.6.2. H₂O₂ in P2AB/AuNP/PGE ile tayini için optimizasyon çalışmaları

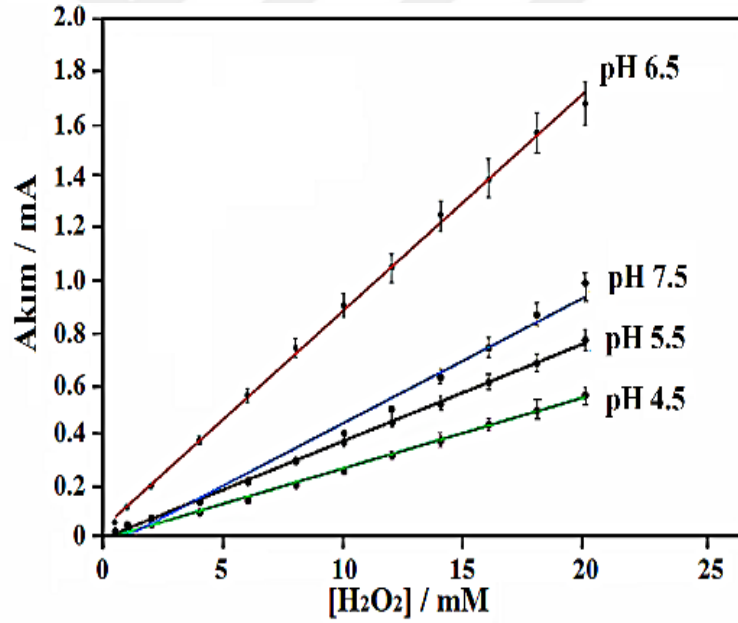
Daha önce Şekil 4.9 da gösterildiği gibi P2AB homopolimeri ile kaplanan çeşitli karbon elektrotlar (grafit elektrot, camısı karbon elektrot, kalem ucu grafit elektrot) karşılaştırıldığında kalem ucu grafit elektrot yüzeyine biriktirilen polimer filmin daha elektroaktif olduğu belirlenmişti. Burada, P2AB filmi AuNP ile birlikte aynı karbon elektrotlar yüzeyine biriktirilerek hazırlanan modifiye elektrotların H₂O₂ tayin çalışmalarındaki amperometrik i-t cevapları da karşılaştırıldı (Şekil 4.28). Elektrotların farklı yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle amperometrik i-t eğrilerinin y ekseninde akım yerine karşılaştırmak amacıyla akım yoğunluğu kullanılmış ve şekil içine eklenmiştir. pH 6.5 PBS de -0.8 V da giderek artan derişimlerde H₂O₂ ye karşı elde edilen akımlar karşılaştırıldığında en yüksek cevabı kalem ucu elektrot üzerine P2AB/AuNP filmi biriktirilerek hazırlanmış modifiye elektrodun verdiği belirlendi (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. Kalem ucu grafit elektrot, camısı karbon elektrot ve grafit elektrot yüzeyine kaplanmış P2AB/AuNP filmi ile modifiye edilmiş elektrotlar üzerinde pH 6.5 PBS, -0.8 V da

giderek artan derişimlerde (0.5 mM-10 mM) H_2O_2 ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri.

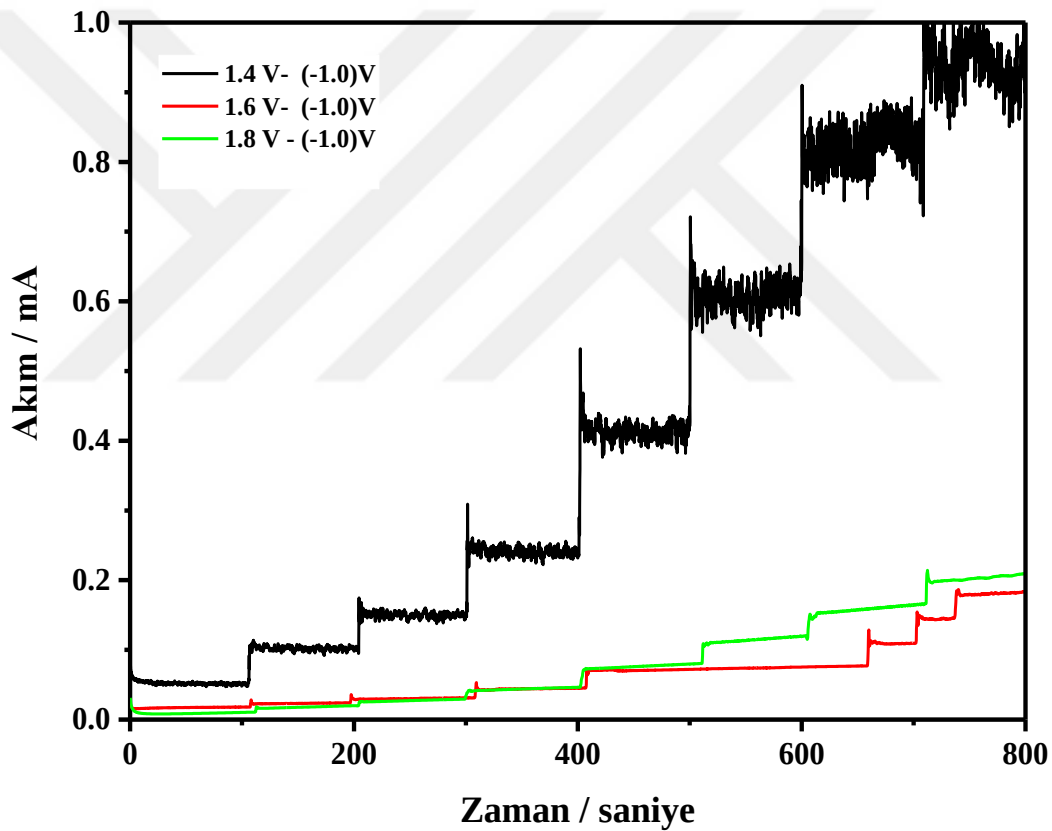
PGE üzerine biriktirilen P2AB/AuNP kompozit filmin, H_2O_2 ye cevabı 4.5 – 7.5 aralığında değişen pH larda amperometrik i-t yöntemi kullanılarak incelendi. P2AB/AuNP ile kaplanmış elektrotlar üzerinden farklı pH değerlerine sahip fosfat tamponu içeren çözelti, karıştırılarak -0.8 V da filmin elektrolizi gerçekleştirildi. Akım kararlı hale ulaştıktan sonra H_2O_2 stok çözeltisinden 0.5 ile 20 mM arasında değişen giderek artan derişimde H_2O_2 eklendi. Her bir H_2O_2 derişimine karşı okunan akım değerleri çözeltinin pH sına göre grafiğe geçirildi (Şekil 4.29). Buna göre maksimum akımlar pH 6.5 de elde edildiğinden, P2AB/AuNP filmi ile kaplanmış PGE üzerinden H_2O_2 tayini için çözeltinin optimum pH değerinin 6.5 olduğu belirlendi.



Şekil 4.29. -0.1 V ile 1.4 V arasında 5 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen P2AB/AuNP kaplanmış PGE üzerinden -0.8 V da 0.5–20 mM arasında giderek artan derişimlerde H_2O_2 ekleyerek elde edilen amperometrik i-t eğrilerindeki akım değerlerinin fosfat tamponunun pH sına göre değişimi.

P2AB/AuNP filminin PGE yüzeyine biriktirilmesinde kullanılan potansiyel aralığının, H_2O_2 in amperometrik cevabı üzerine etkisi araştırıldı. Bu amaçla -1.0 V ve 1.4 V, 1.6 V, 1.8 V arasında değişen potansiyel aralıklarında PGE yüzeyine P2AB/AuNP filmleri biriktirildi. Şekil 4.25 (b) de verilen voltamogram dikkate alınarak belirlenen potansiyelde (-0.8 V), çözelti sürekli

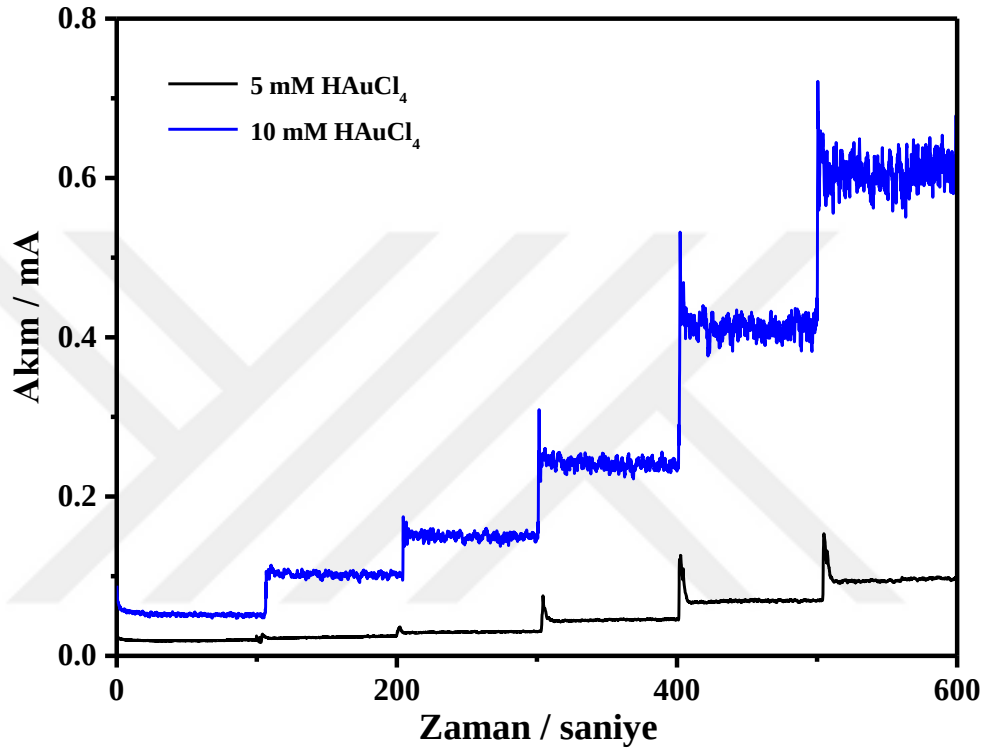
karıştırılarak filmin elektrolizi gerçekleştirildi. P2AB/AuNP filmi kararlı hal akımına ulaştığında 100 saniye aralıklarla 0.5 mM ile 10 mM arasında ardışık olarak ilave edilen H_2O_2 in zamana karşı akım değerlerini içeren amperometrik i-t eğrisi Şekil 4.30 da sunuldu. Buna göre P2AB/AuNP filmi -1.0 V ile 1.4 V potansiyel aralığında biriktirildiğinde H_2O_2 e karşı daha büyük akım şiddetleri verdiğiinden optimum üst potansiyel olarak 1.4 V belirlendi. Üst potansiyel olarak 1.4 V dan daha düşük potansiyelerde tarama yapılarak biriktirilen P2AB/AuNP filmlerinde giderek artan derişimde eklenen H_2O_2 e karşı amperometrik cevap alınamamıştır.



Şekil 4.30. -1.0 V ile 1.4 V, 1.6 V, 1.8 V arasında değişen potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltametri kullanılarak PGE yüzeyine biriktirilen P2AB/AuNP filminin giderek artan derişimde (0.5 mM-10 mM) H_2O_2 ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri.

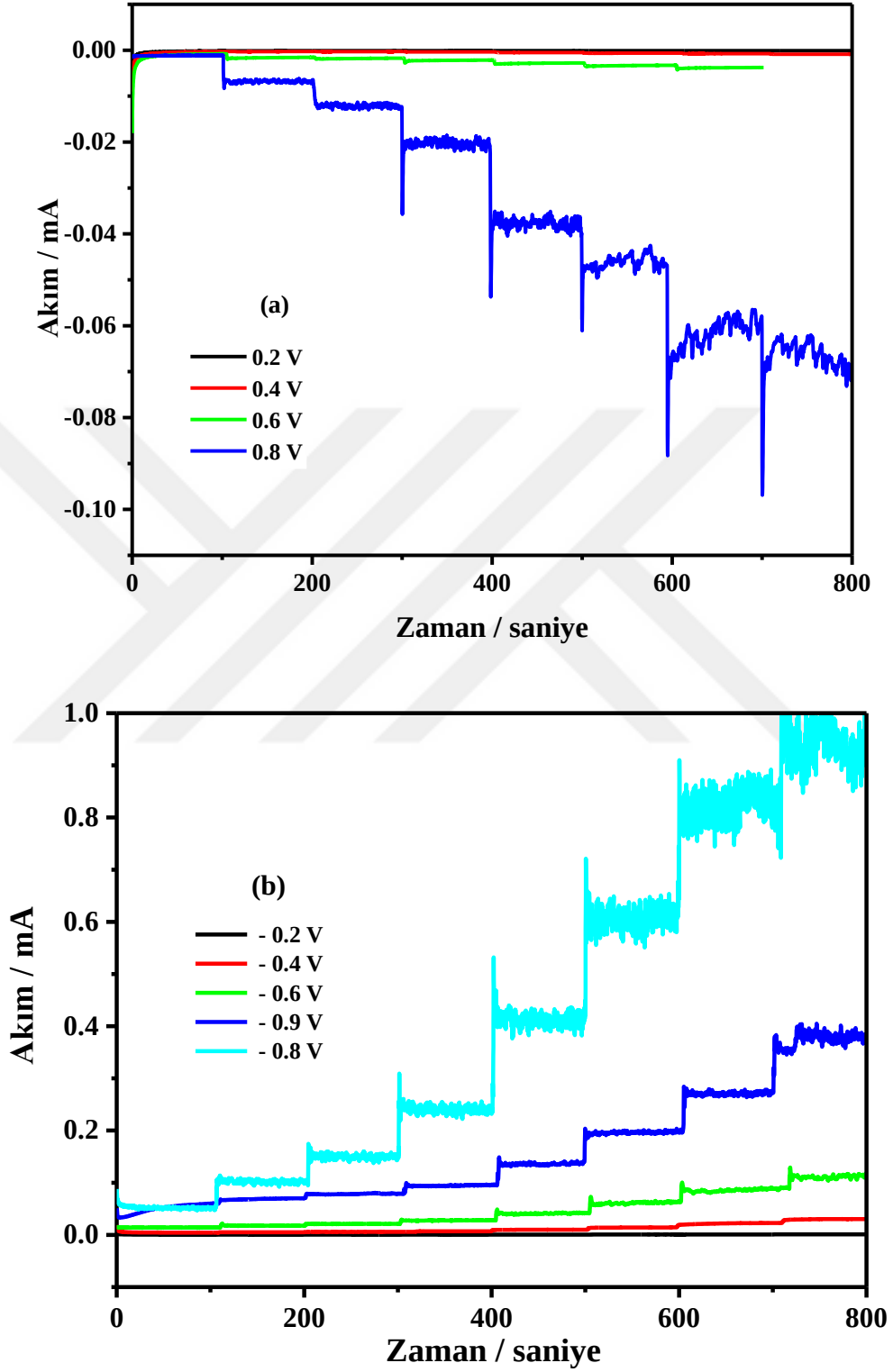
P2AB/AuNP elektrokimyasal olarak hazırlanırken çözelti içindeki AuNP derişimi değiştirilerek kompozit filmin içindeki AuNP lerin miktarının etkisi incelendi. Bu amaçla 100 mM 2AB, 100 mM TBAP, 75 mM $HClO_4$ çözletisine 5 mM ve 10 mM $HAuCl_4$ eklendi. Hazırlanan

polimerizasyon çözeltilerinde kaplanan elektrotların -0.8 V da 0.5 mM – 6.0 mM arasında H_2O_2 ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri karşılaştırıldı (Şekil 4.31). Buna göre en yüksek akım şiddetleri, polimerizasyon çözeltisinde 10 mM $HAuCl_4$ kullanılarak hazırlanmış P2AB/AuNP/PGE de elde edildi.



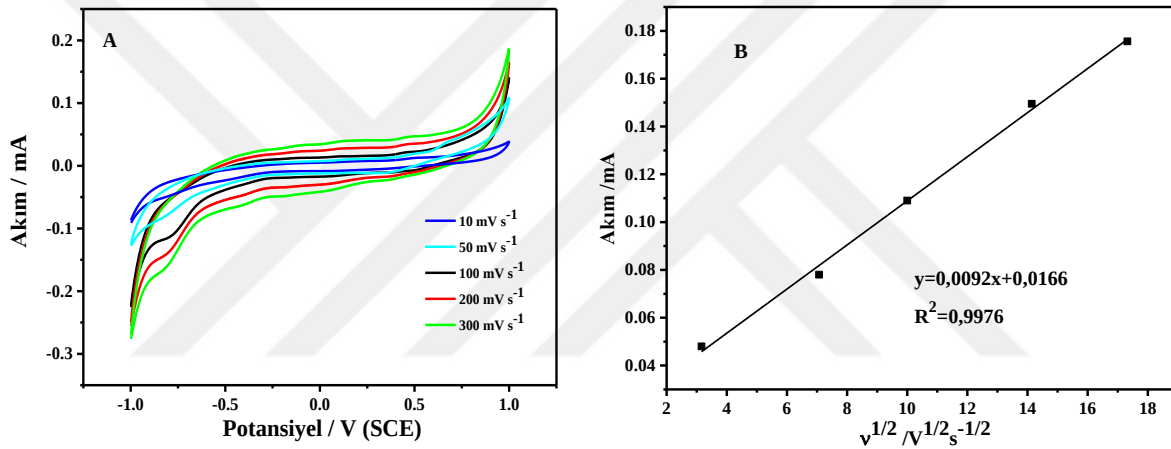
Şekil 4.31. 100 mM 2AB, 100 mM TBAP, 75 mM $HClO_4$ ile 5 mM ve 10 mM $HAuCl_4$ varlığındaki polimerizasyon çözeltileri kullanılarak hazırlanan polimer filmlerin -0.8 V da filminin giderek artan derişimde 0.5 mM–6.0 mM H_2O_2 ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri.

Optimum koşullarda P2AB/AuNP kaplanmış PGE kullanılarak indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinde 0.5 mM – 10 mM artan derişimlerde H_2O_2 için amperometrik i-t eğrileri alındı ve Şekil 4.32 de sunuldu. P2AB/AuNP kaplanmış elektrot üzerinden H_2O_2 in cevabı hem negatif hem de pozitif potansiyellerde alınırken negatif bölgedeki potansiyellerde alınan cevaplar yaklaşık olarak 10 kat daha fazladır. En yüksek akım pozitif potansiyeller arasında 0.8 V da, negatif potansiyeller arasında ise -0.8 V da belirlenmiştir. Bu nedenle hazırlanan modifiye elektrodun H_2O_2 analizinde çalışma potansiyeli olarak -0.8 V kullanılmıştır.



Şekil 4.32. Optimum koşullarda P2AB/2AB kaplanmış kalem ucu grafit elektrodu ile 100 mM pH 6.5 PBS de **a)** 0.2 V, 0.4 V, 0.6 V, 0.8 V ve **(b)** -0.2 V, -0.4 V, -0.6 V, -0.8 V, -0.9 V da giderek artan derişimlerde H₂O₂ ilavesiyle elde edilen amperometrik *i-t* eğrileri.

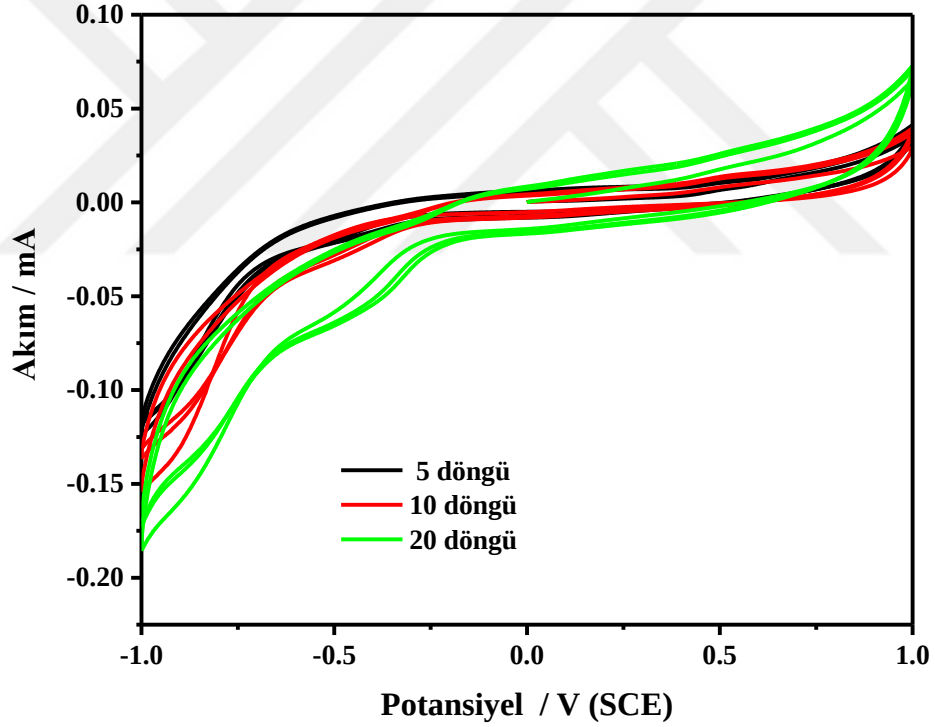
Tarama hızının P2AB / AuNP / PGE'nin elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkisi, pH 6.5 100mM PBS'de incelenmiştir (Şekil 4.33A,B). Pik akımları 10-300 mV s⁻¹'den değişen tarama hızlarında ölçülmüştür. Şekil 4.30A 'da görüldüğü gibi, katodik pik akımı P2AB / AuNP / PGE için artan tarama hızı ile artmıştır. Farklı tarama hızlarında elde edilen yükseltgenmelerin değişen pik akımlarından faydalanarak oluşturulan akıma karşı tarama hızının karakökünün grafiği doğrusal olarak orantılıdır (Şekil 4.33B). Bu durum difüzyon kontrollü bir elektron transfer tepkimesinin gerçekleştiğini göstermiştir.



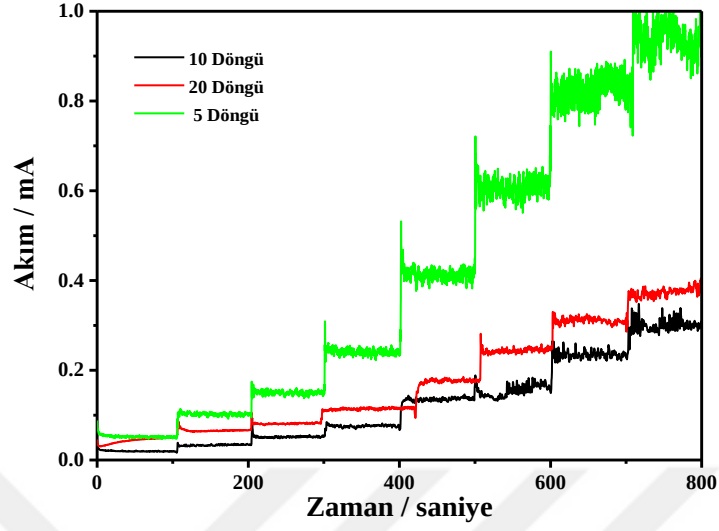
Şekil 4.33 A) P2AB/AuNP kaplanmış PGE için farklı tarama hızlarında (10–300 mVs⁻¹) 2mM H₂O₂ varlığında alınan boş çözelti voltamogramları B) Tarama hızının karesiyle pik akımlarının orantısını gösteren grafik.

P2AB/AuNP film kalınlığının etkisi optimum çözelti koşullarında 5, 10 ve 20 döngü kaplama yapılarak hazırlanan modifiye elektrotların 4.0 mM H₂O₂ içeren 100 mM pH 6.5 PBS çözeltisinde -1.0 ile 1.0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltammogramları alınarak incelendi (Şekil 4.34). Ayrıca bu filmler üzerinden giderek artan derişimlerde H₂O₂ in cevapları amperometri yöntemi kullanılarak karşılaştırıldı (Şekil 4.35). Dönüşümlü voltamogramlara göre -0.8 Vda en yüksek akım şiddeti 20 döngü ile hazırlanan filmde görüldü. Ancak amperometrik eğrilere göre yüksek akımlar 5 döngü ile hazırlanan filmde elde edildi. 5 ve 10 döngü kaplanmış filmlerin FESEM görüntüleri alınarak yüzeyleri karşılaştırıldı (Şekil 4.36). Aynı büyütme ölçeğinde kaydedilen görüntülere göre döngü sayısı fazla olduğunda elektrot yüzeyine film ile biriken AuNP ler yer yer aglomere olmaktadır. Buna göre 10 döngü ile kaplanan film yüzeyinde

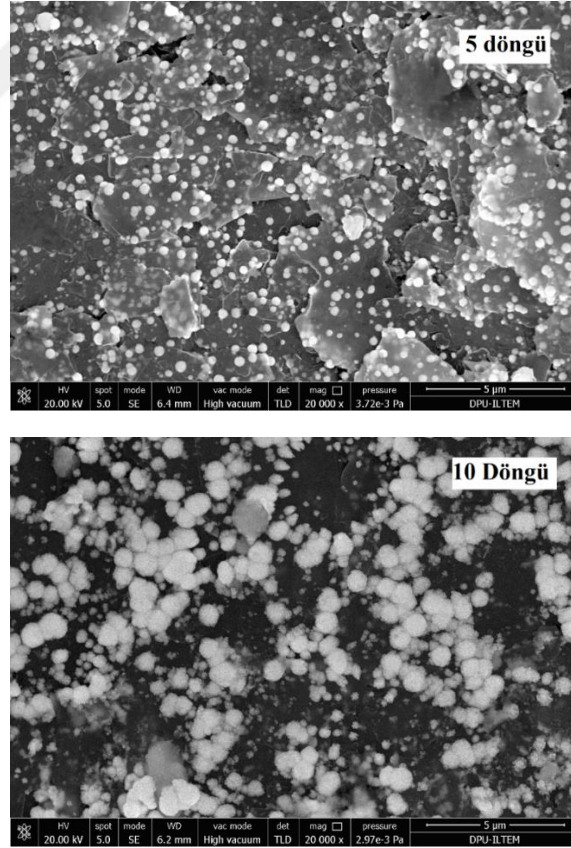
aglomere olmuş AuNP ler P2AB polimer filminin etkin yüzeyini kapatarak H_2O_2 e karşı analitik cevabın şiddetini azaltıcı yönde etki yapmaktadır. EIS sonuçlarından da (Şekil 4.24) AuNP lerin filmin gözeneklerini kapattığı ($R_{\text{gözenek}}$ değeri 10 kat artmıştı) belirlenmişti. Bu durumda film (içinde daha fazla AuNP barındıran) kalın kaplansa dahi daha fazla biriken AuNP ler yüzeyin büyük bir bölümünü kapatmakta ve gözeneklerden de H_2O_2 in indirgenmesini engellemektedir. 5 döngü ile kaplanan filmde ise yüzeyde daha küçük boyuttaki AuNP'lerin sağladığı porozite yanında grafitin poroziteside yüzey alanının daha fazla olmasına neden olmakta ve H_2O_2 nin cevabını arttırmaktadır. Sonuç olarak H_2O_2 tayini için 5 döngü ile kaplanmış P2AB/AuNP filmler ile çalışılmıştır.



Şekil 4.34. 4.0 mM H_2O_2 içeren 100 mM pH 6.5 PBS çözeltisinde -1.0 ile 1.0 V potansiyel aralığında; 5, 10 ve 20 döngü ile kaplanmış P2AB/AuNP filmlerin dönüşümlü voltamogramları, ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

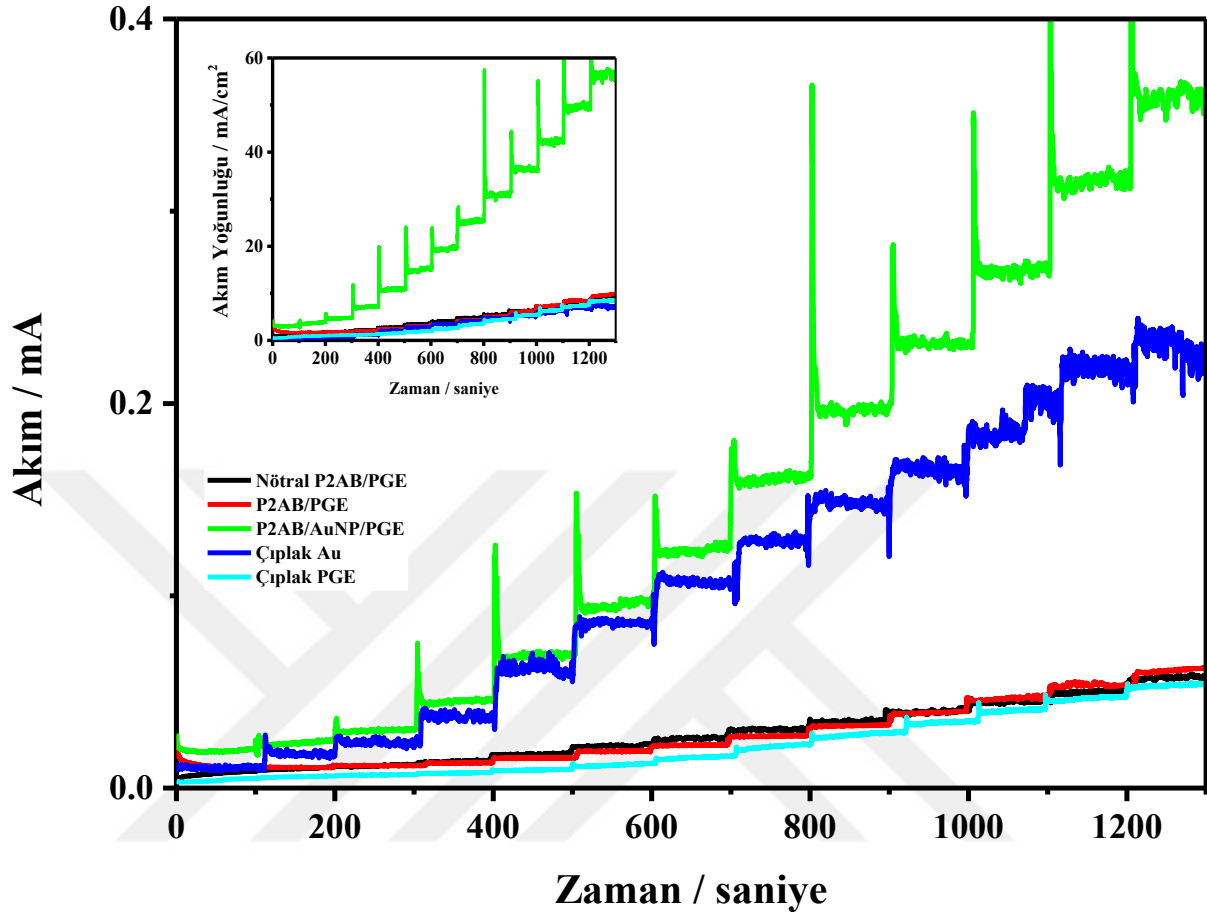


Şekil 4.35. 5, 10 ve 20 döngü ile kaplanmış P2AB/AuNP filmler üzerinden, 0.5 mM–10 mM aralığında giderek artan derişimde H_2O_2 ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri.



Şekil 4.36. Kalem ucu grafit elektrot yüzeyine 5 ve 10 döngü ile kaplanmış P2AB/AuNP filmlerinin FESEM görüntüleri.

Sonuç olarak P2AB/AuNP/PGE modifiye elektrodunda bulunan bileşenlerin (HClO_4 ve AuNP) etkisini anlamak için P2AB, HClO_4 ve/veya HAuCl_4 (5.0 mM) içeren ve içermeyen polimerizasyon çözeltilerinde PGE yüzeyine kaplanarak elde edilen filmlerin ve karşılaştırmak amacıyla çıplak PGE ile Au elektrodun pH 6.5 PBS de -0.8 V da H_2O_2 e karşı amperometrik cevapları alındı (Şekil 4.37). Çıplak PGE, H_2O_2 e en düşük akım şiddetinde cevap verirken, asitsiz polimerizasyon çözeltisinde P2AB homopolimer ile kaplanmış elektrodun cevabı çok az artmıştır. HClO_4 varlığında sentezlenen P2AB homopolimeri ise nispeten daha fazla akım şiddeti vermesine rağmen akımdaki en büyük artış kaplamada AuNP lerin de bulunduğu durumda elde edilmiştir. Cevabın büyük bir kısmının kompozit içinde homojen olarak dağılmış AuNP'lerden kaynaklandığı göz önünde bulundurularak, H_2O_2 analizi çıplak Au elektrot üzerinden de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.37). Karşılaştırmak amacıyla elektrodun yüzey alanları farklı olması sebebiyle şekil içinde aynı amperometrik eğrilerin y eksenine akım yerine akım yoğunluğu olarak sunulmuştur. Burada H_2O_2 nin temas ettiği Au yüzeyi çok büyük olduğu halde kalem ucu grafit elektrot üzerine sentezlenen P2AB içindeki AuNP lerin cevabı çok daha fazladır. Buna ek olarak H_2O_2 in analizi esnasında oluşan akımın daha kararlı olması, Au elektroda göre P2AB/AuNP/PGE'nin üstünlüğünü göstermektedir.

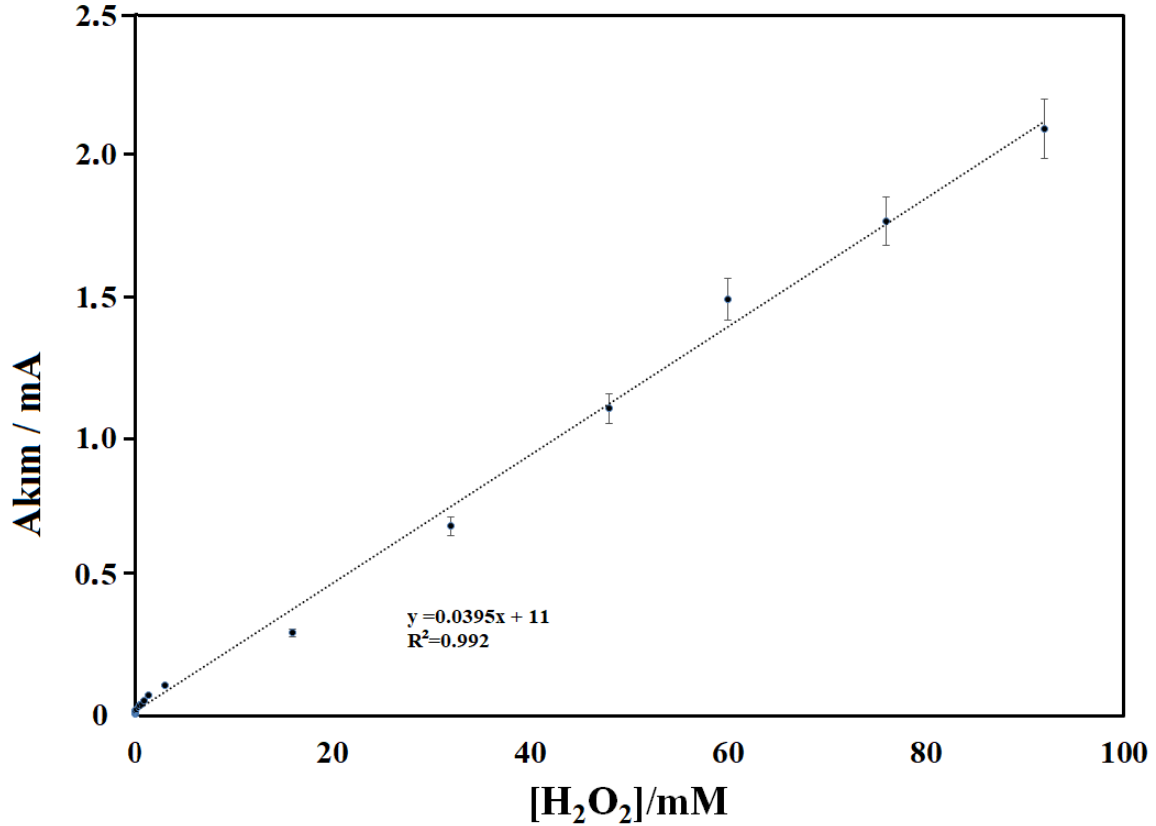


Şekil 4.37. Nötral P2AB, P2AB, P2AB/AuNP kaplanmış kalem ucu grafit elektrotlar ve çıplak Au ve kalem ucu grafit elektrotlar üzerinde pH 6.5 PBS de, - 0.8 V da 0.5 mM-20 mM aralığında giderek artan derişimlerde H_2O_2 ilavesiyle elde edilen amperometrik i-t eğrileri.

4.6.3. P2AB/AuNP/PGE ile H_2O_2 tayini için yöntem validasyonu

Aynı koşullarda P2AB/AuNP ile kaplanmış 3 farklı kalem ucu grafit elektrot üzerinden, H_2O_2 tayini esnasında kaydedilen akım değerleri H_2O_2 derişime karşı hata çubuklarıyla birlikte grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur (Şekil 4.38). Kalibrasyonun düşük derişimlerindeki verileri ile en küçük kareler yöntemi kullanılarak validasyon parametreleri hesaplandı [185]. Burada gözlenebilme sınırı (LOD), kalibrasyon grafiğindeki başlangıç ordinatının (ölçülebilen en küçük H_2O_2 derişiminde elde edilen akım değeri) standart sapmasının 3 katı, eğime bölünerek hesaplandı. Tayin sınırı ise başlangıç ordinatının standart sapmasının 10 katı, eğime bölünerek hesaplandı [186]. Bu çalışmada H_2O_2 , 0.06 ile 100 mM ($R^2 = 0.992$) doğrusal çalışma aralığında 0.0395 A/M duyarlılık ile tayin edilmiştir. P2AB/AuNP/PGE için elde edilen validasyon parametreleri Çizelge 4.3 'de

özetlenmiştir. P2AB/AuNP/PGE'nin performansını karşılaştırmak için, literatürdeki çeşitli nanopartiküller ile modifiye edilmiş karbon elektrotlara dayanan diğer H_2O_2 sensörleri Çizelge 4.4 de sunulmuştur. Buna göre, bu çalışmada hazırlanan modifiye elektroda ait LOD değeri önemli ölçüde geliştirilemese de, diğerlerinden farklı olarak yüksek H_2O_2 konsantrasyonuna cevap verebilen geniş bir doğrusal aralık (0.06 mM - 100 mM) elde edilmiştir.



Şekil 4.38. P2AB/AuNP kaplanmış kalem ucu grafit elektrodun, H_2O_2 için elde edilen kalibrasyon grafiğinin hata çubuklarıyla gösterimi.

Çizelge 4.3. P2AB/AuNP kompozit film kaplanmış elektrodun validasyon parametreleri(n=3).

Eğim, A / M	0.0395
Başlangıç ordinatı (A)	1.18×10^{-5}
Regresyon standard sapması (A)	1.20×10^{-6}
Eğimin standart sapması,(A/M)	1.68×10^{-3}
Baş ordinat standart sapması, (A)	4.836×10^{-7}
Tayin Sınırı (LOD) (M)	3.67×10^{-5}
Gözlenebilme Sınırı (LOQ) (M)	1.22×10^{-4}
Doğrusal Çalışma Aralığı (LRR)(μ M)	60– 1×10^5

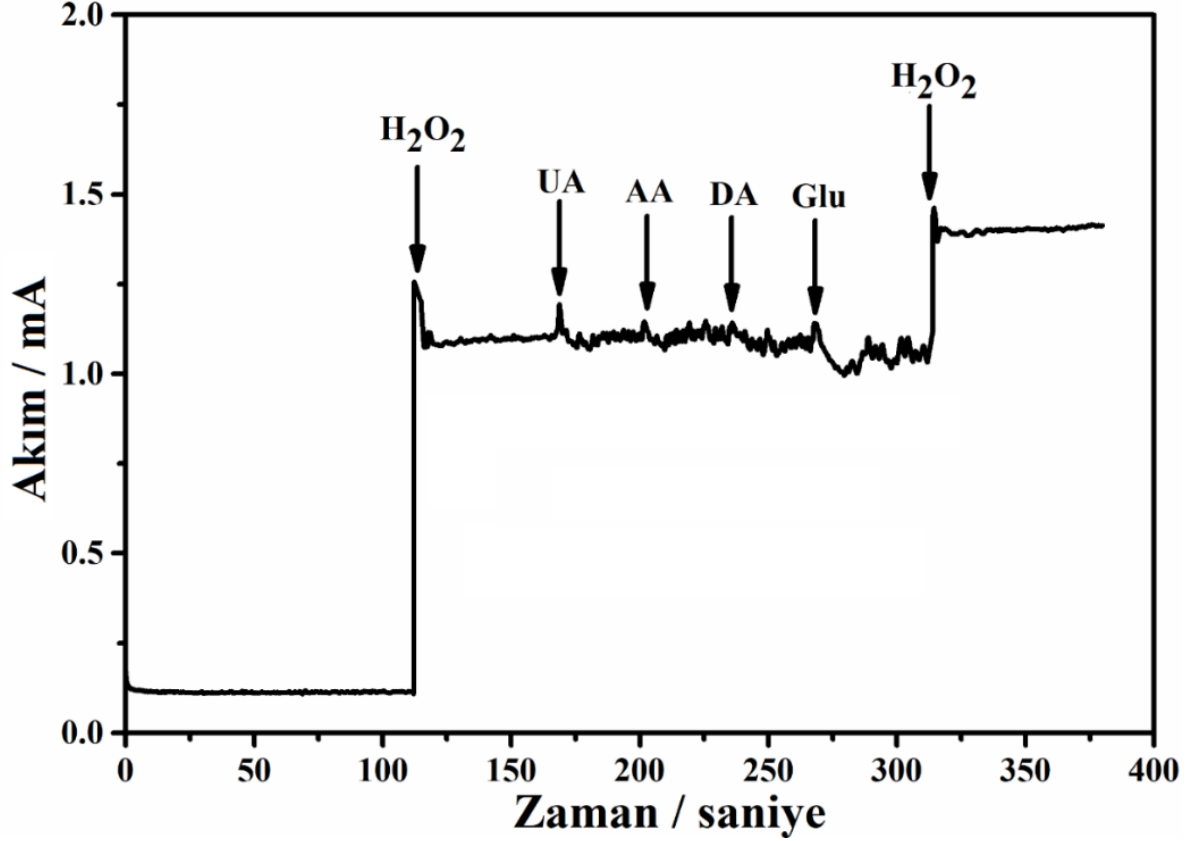
Çizelge 4.4. P2AB/AuNP/PGE H₂O₂ biyosensörünün nanopartiküllere dayalı diğer amperometrik biyosensörler ile karşılaştırılması.

Elektrot	Doğrusal Aralık (μ M)	Tayin Sınırı (μ M)	Çalışma Potansiyeli (V)	Ref.
PtAu/G-CNTs modifiye GCE	2–8561	0.6	-0.47	[187]
AuNP/PW ₁₂ /Grafen	5–18000	1.33	-0.65	[188]
PDDA/Au@P ₅ W ₃₀ /PDDA/GO	0–1400	0.035	-0.6	[189]
PEDOT/rGO/AuNP/HRP/SPGE	0.5–400	0.08	-0.4	[190]
Au/G/HRP/CS/GCE	5–5130	1.7	-0.3	[191]
Cat/AuNP/ Grafen -NH ₂ /GCE	0.3–600	0.05	-0.3	[192]
PdNP/PGE	10–50	1	-0.25	[114]
AgNP/rGO/GCE	100– 1×10^5	31.3	-0.3	[193]
P2AB/AuNP/PGE	60– 1×10^5	36.7	-0.8	Bu çalışma

Kısaltmalar: PtAu:Platin altın bimetalik nanopartiküller, s,G-CNT: graferntabakalar-çok duvarlı karbon nanotüpler, PEDOT/rGO/AuNP/HRP/SPGE: poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poli(stirensülfonat), rGO: indirgenmiş grafen oksit ve altın nanopartiküller, PW12-poliokstungsten Keggin tipi, PDDA-polidimetildialil amonyum klorür; Au@P5W30-altın nano partikül- Pressler-tipi fosfotungen, HRP : yabanturpu peroksidad, CS:birlikte immobilize olmuş biyoyumlu polimer kitosan , G:grafen, Cat:katalaz,PdNP: paladyum nanopartikül,AgNP:Gümüş Nanopartikül.

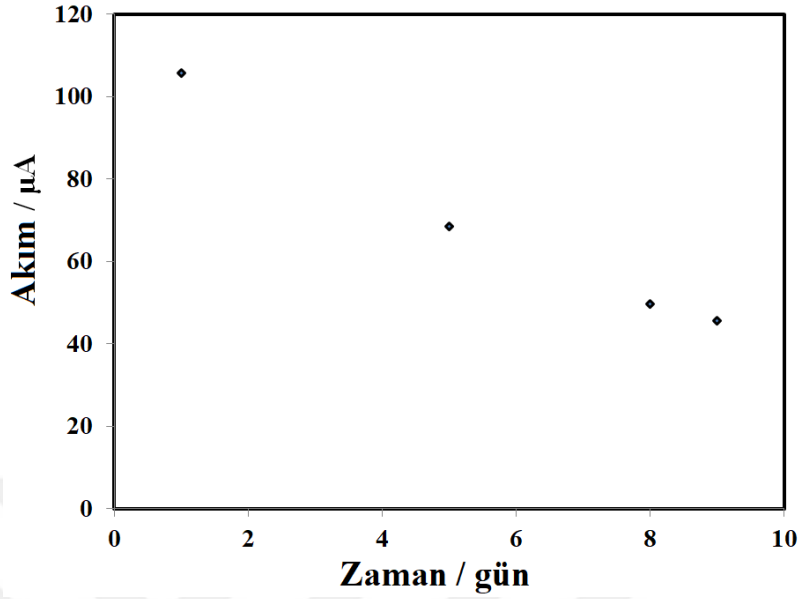
Askorbik asit, ürik asit, glikoz ve dopamin gibi girişim yapan maddelerin varlığında P2AB/AuNP/PGE üzerinden elde edilen H₂O₂ cevabına etkisi incelendi. Bu maddeler pozitif potansiyelerde yükseltgendiği halde negatif potansiyelerde bir cevaplarının olmadığı iyi bilinmektedir [194-197]. Burada negatif potansiyelde analizin gerçekleştirilebiliyor olması,

girişim yapabilecek maddelerin H_2O_2 in akımları üzerine etkileri bulunmamaktadır. Bu da hazırlanan elektrodun avantajı olarak ortaya çıkar. Gerçekten de, Şekil 4.38'de gösterildiği gibi, -0.8 V da kararlı hal akımına ulaştıktan sonra, her biri 50.0 mM olacak şekilde sırasıyla H_2O_2 , glikoz, askorbik asit, dopamin ve ürik asit eklenmesiyle, 100 mM pH 6.5 PBS içinde H_2O_2 'nin cevapları üzerinde ihmal edilebilir bir girişime neden olmuştur.



Şekil 4.39. P2AB/2AB kaplanmış kalem ucu grafit elektroduna 50 mM sırasıyla H_2O_2 , ürik asit, dopamin, askorbik asit ve glikoz ekledikten sonra elde edilen amperometrik i-t eğrisi.

P2AB/AuNP/PGE nin uzun sürede kararlılığının araştırılması için oda koşullarında muhafaza edilen elektrot dokuz gün içerisinde belirli zaman dilimlerinde analiz için kullanılmıştır. 1.0 mM H_2O_2 ye olan akım sinyali giderek azalmakta ve dokuz gün sonra başlangıç akım değerinin % 53'ünü korumaktadır (Şekil 4.40).



Şekil 4.40. P2AB/AuNP/PGE elektrodun tekrar edilebilirliği.

4.6.4. Gerçek örnekte H₂O₂ in P2AB/AuNP/PGE ile tayini

Optimize edilen P2AB/AuNP/PGE nin gerçek örneklerde uygulanabilirliğini denemek amacıyla, saç boyası oksidantı olarak satılan H₂O₂ (% 3) (fosforik asit ve sodyum salisilat içeren) numunesi standart ekleme yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Standart ekleme yöntemi genellikle karmaşık bir matriste bulunan analitin konsantrasyonunu belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Bu nedenle numunenin iki farklı H₂O₂ derişim değeri için amperometrik i-t yöntemi kullanılarak analiz yapıldı. İki farklı derişim değeri için geri kazanım ve bağıl standart sapma değeri hesaplandı. Buradan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 de verildi. Buna göre daha düşük H₂O₂ derişimde elde edilen standart sapma değeri diğer derişimde elde edilen standart sapma değerinden daha düşüktür. Bu nedenle gerçek örneklerin düşük derişimlerinde analizin uygulanabilirlik sınırları içinde olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.5. Saç boyalarında kullanılan, fosforik asit ve sodyum salisilat içeren oksidantta standart ekleme yöntemi ile H₂O₂ tayin sonuçları (n=3).

	Eklenen (mM)	Geri Kazanım (%)	Bağıl Standart Sapma (%)
a	1.5	110	3.5
b	3.0	105	9.1

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında anilin ile benzimidazol yapılarını içeren 2-(2-aminofenil) benzimidazol ve 2-(3-aminofenil) benzimidazol bileşikleri sentezlenmiştir. Literatürde ilk kez 2-(2-aminofenil) benzimidazol ve 2-(3-aminofenil) benzimidazol monomerlerinin asetonitril ortamında elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle polimerizasyonları gerçekleştirilmiş ve elektroaktif davranış sergiledikleri belirlenmiştir.

Poli (2-(2-aminofenil) benzimidazol) (P2AB) ve Poli (2-(3-aminofenil) benzimidazol) (P3AB) polimerlerinin elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde P2AB polimerinin daha elektroaktif olduğu ve elektrot yüzeyine daha fazla biriktiği tespit edilmiştir. Grafit, camı karbon ve kalem ucu grafit (PG) çalışma elektrotları üzerine sentezlenen P2AB kaplamalarının boş çözeltide elektrokimyasal davranışları incelendiğinde kalem ucu grafit elektrot (PGE) üzerindeki polimerin daha elektroaktif olması ve bu elektrodun düşük maliyetli ve kullanılıp atılabilmeleri gibi özellikleri de değerlendirilerek çalışma elektrodu olarak PGE seçilmiştir.

P2AB polimerinin elektrokimyasal reaksiyonlarda katalitik davranışını iyileştirmek için altın nanopartiküller (AuNP) ile birlikte sentezlenerek PGE modifiye edilmiştir. Literatürdeki AuNP lerin sentezinde yaygın olarak kullanılan indirgenler ve stabilizörler olmadan, susuz ortamda 100 mM 2AB monomerinin polimerizasyon çözeltisine 10 mM H₂AuCl₄ ilave edilerek (AuCl₄⁻ yi Au⁰ ya indirgenmesiyle) çözeltide AuNP sentezi gerçekleştirilmiştir. Asetonitrilde altın nanopartiküller içeren 2AB'nin elektropolimerizasyonu ile modifiye kalem ucu grafit elektrot (P2AB/AuNP/PGE) hazırlanmıştır.

P2AB/AuNP polimerinin karakterizasyonu dönüşümlü voltamogram, FTIR, SERS, EDX ile gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında polimer ile birlikte biriken Au XRD ile belirlenmiştir. AuNP lerin öncelikle polimerizasyon çözeltisinde herhangi bir akım ya da potansiyel uygulanmaksızın olduğu UV-Vis sonuçlarından tespit edilmiştir. ITO elektrot üzerine kaplanmış P2AB/AuNP filmin UV-Vis spektrumu, çözeltide sentezlenen AuNP lerin elektrot yüzeyinde polimer film ile birlikte bulunduğunu göstermiştir. FESEM görüntülerinden de, polimer içine AuNP lerin 80-400 nm arasında değişen boyutlarda homojen olarak hapsolmuş olduğu anlaşılmıştır. Dört uç

tekniki ile. P2AB filminin kuru iletkenlik değeri ölçülemezken P2AB/AuNP'nin iletkenliği $1.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ olarak ölçölmüştür. P2AB/AuNP filmin iletkenliğindeki iyileşme, Au'nın varlığının ve/veya polimerdeki daha uzun polimer zincirlerin oluşumunun bir işareti olarak nitelendirilmiştir.

Bu çalışmanın diğer bir amacı da elde edilen P2AB/AuNP filminin sensör çalışmalarında kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla analit olarak, biyolojik ve endüstriyel açıdan son derece önemli bir molekül olan, H_2O_2 seçilerek amperometrik sensör çalışmaları yürütölmüştür. P2AB/AuNP/PGE'nin H_2O_2 'ye cevabı, pH, döngü sayısı, amperometrik çalışma potansiyeli, tarama hızı, nanopartiköl derişimi gibi parametreler amperometrik i-t eğrileri kullanılarak optimize edilmiştir. H_2O_2 'ye en iyi cevabı, 10 mM HAuCl_4 varlığında 5 döngü olarak 100 mV s^{-1} tarama hızıyla biriktirilmiş P2AB/AuNP filminin pH 6.5 fosfat tamponunda -0.8 V çalışma potansiyelinde verdiği tespit edilmiştir. Kaplamanın içindeki AuNP lerin katalitik olarak H_2O_2 in cevabını arttırdığı belirlenmiştir. Farklı döngü sayılarında kaplanan fimlerin FESEM görüntöleri karşılaştırıldığında, film kalın kaplansa dahi (içinde daha fazla AuNP barındıran film) daha fazla biriken AuNP lerin yüzeyin büyük bir bölümünü kapatmakta ve gözeneklerden de H_2O_2 in indirgenmesini engellemekte olduğu belirlenmiştir. 5 döngü ile kaplanan filmde yüzeydeki daha küçük boyuttaki AuNP'lerin sağladığı porozite yanında grafitin poroziteside yüzey alanının daha fazla olmasına neden olup ve H_2O_2 nin cevabını arttırmıştır.

Farklı tarama hızlarında elde edilen H_2O_2 nin yükseltgenme pik akımlarından faydalanarak oluşturulan akıma karşı tarama hızının karakökü grafiğe geçirildiğinde, H_2O_2 nin elektron transfer tepkimesinin difüzyon kontrollö olduğu belirlenmiştir. Askorbik asit, ürik asit, glikoz ve dopamin gibi girişim yapan maddelerin varlığında P2AB/AuNP/PGE üzerinden elde edilen H_2O_2 akım cevabında ihmal edilebilir akım artışı tespit edilmiştir.

Perakende olarak satılan saç oksidant numunesinde, P2AB/AuNP/PGE'nin uygulanabilirliği denenmiş, sonuçlar amperometrik H_2O_2 tayinin başarıyla gerçekleştirildiği göstermiştir. Ucuz, tek kullanımlık kalem ucu ile hazırlanan modifiye elektrodun tekrarlanabilir cevaplar vermesi teknolojik olarak yeni sensörlerin geliştirilmesi için umut vadedicidir.

KAYNAKLAR

1. Lange, U., N.V. Roznyatovskaya, and V.M. Mirsky, *Conducting polymers in chemical sensors and arrays*. Analytica chimica acta, 2008. **614**(1): p. 1-26.
2. Sarma, A.K., et al., *Recent advances in material science for developing enzyme electrodes*. Biosensors and Bioelectronics, 2009. **24**(8): p. 2313-2322.
3. Poorahong, S., et al., *Cauliflower polyaniline/multiwalled carbon nanotube electrode and its applications to hydrogen peroxide and glucose detection*. Pure and Applied Chemistry, 2012. **84**(10): p. 2055-2063.
4. El, A.R. and H.Y. Aboul-Enein, *Benzimidazole derivatives as potential anticancer agents*. Mini reviews in medicinal chemistry, 2013. **13**(3): p. 399-407.
5. Martin, T. and W. Jiang, *Anti-Cancer agents in medicinal chemistry (Formerly current medicinal chemistry-Anti-cancer agents)*. 2010.
6. Wang, X., et al., *Investigation of benzimidazole compound as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution*. Int. J. Electrochem. Sci, 2012. **7**: p. 2403-2415.
7. Hwang, K., et al., *Preparation of polybenzimidazole-based membranes and their potential applications in the fuel cell system*. Energies, 2014. **7**(3): p. 1721-1732.
8. Taj, S., S. Sankarapavinasam, and M. Ahmed, *Poly (benzimidazole) and substituted poly (benzimidazoles): Novel, electroactive, and conducting polymers possessing high catalytic and coordination properties*. Journal of applied polymer science, 2000. **77**(1): p. 112-115.
9. Samms, S., S. Wasmus, and R. Savinell, *Thermal stability of proton conducting acid doped polybenzimidazole in simulated fuel cell environments*. Journal of the Electrochemical Society, 1996. **143**(4): p. 1225-1232.
10. Yamaguchi, I., K. Osakada, and T. Yamamoto, *Introduction of a long alkyl side chain to poly (benzimidazole) s. N-alkylation of the imidazole ring and synthesis of novel side chain polyrotaxanes*. Macromolecules, 1997. **30**(15): p. 4288-4294.
11. Staiti, P., M. Minutoli, and S. Hocevar, *Membranes based on phosphotungstic acid and polybenzimidazole for fuel cell application*. Journal of Power Sources, 2000. **90**(2): p. 231-235.
12. Mustarelli, P., et al., *Polybenzimidazole-Based Membranes as a Real Alternative to Nafion for Fuel Cells Operating at Low Temperature*. Advanced Materials, 2008. **20**(7): p. 1339-1343.
13. Karakaya, S. and Y. Dilgin, *Flow Injection Amperometric Analysis of H₂O₂ at Platinum Nanoparticles Modified Pencil Graphite Electrode*. Electroanalysis, 2017. **29**(6): p. 1626-1634.
14. Benvidi, A., et al., *Developing an electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified with nano-composite of reduced graphene oxide and CuFe₂O₄*

- nanoparticles for determination of hydrogen peroxide*. Materials Science and Engineering: C, 2017. **75**: p. 1435-1447.
15. Liu, Y.-X., et al., *Simple preparation of gold nanoparticle-decorated copper cross-linked pectin for the sensitive determination of hydrogen peroxide*. Ionics: p. 1-9.
 16. Preston, T.J., W.J. Muller, and G. Singh, *Scavenging of extracellular H₂O₂ by catalase inhibits the proliferation of HER-2/Neu-transformed rat-1 fibroblasts through the induction of a stress response*. Journal of Biological Chemistry, 2001. **276**(12): p. 9558-9564.
 17. Geiszt, M. and T.L. Leto, *The Nox family of NAD (P) H oxidases: host defense and beyond*. Journal of Biological Chemistry, 2004. **279**(50): p. 51715-51718.
 18. Liu, J., et al., *Highly exposed Pt nanoparticles supported on porous graphene for electrochemical detection of hydrogen peroxide in living cells*. Biosensors and Bioelectronics, 2015. **74**: p. 71-77.
 19. Xu, F., et al., *Electrochemical behavior of cuprous oxide-reduced graphene oxide nanocomposites and their application in nonenzymatic hydrogen peroxide sensing*. Electrochimica Acta, 2013. **88**: p. 59-65.
 20. Huang, J., et al., *Dispersed CuO nanoparticles on a silicon nanowire for improved performance of nonenzymatic H₂O₂ detection*. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(10): p. 7055-7062.
 21. Wang, F. and S. Hu, *Electrochemical sensors based on metal and semiconductor nanoparticles*. Microchimica Acta, 2009. **165**(1-2): p. 1-22.
 22. Wang, J., *Electrochemical biosensing based on noble metal nanoparticles*. Microchimica Acta, 2012. **177**(3-4): p. 245-270.
 23. Chen, S., et al., *Amperometric third-generation hydrogen peroxide biosensor based on the immobilization of hemoglobin on multiwall carbon nanotubes and gold colloidal nanoparticles*. Biosensors and Bioelectronics, 2007. **22**(7): p. 1268-1274.
 24. Yu, C., et al., *Detection of cellular H₂O₂ in living cells based on horseradish peroxidase at the interface of Au nanoparticles decorated graphene oxide*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. **211**: p. 17-24.
 25. Gu, C.-J., et al., *Reduced graphene oxide-Hemin-Au nanohybrids: Facile one-pot synthesis and enhanced electrocatalytic activity towards the reduction of hydrogen peroxide*. Biosensors and Bioelectronics, 2016. **78**: p. 300-307.
 26. Zhu, H., et al., *Core/shell Au/MnO nanoparticles prepared through controlled oxidation of AuMn as an electrocatalyst for sensitive H₂O₂ detection*. Angewandte Chemie, 2014. **126**(46): p. 12716-12720.
 27. Guo, S., et al., *A ternary nanocomposite electrode of polyoxometalate/carbon nanotubes/gold nanoparticles for electrochemical detection of hydrogen peroxide*. Analyst, 2015. **140**(3): p. 820-826.

28. Gong, Y., et al., *Self-assembled dipeptide–gold nanoparticle hybrid spheres for highly sensitive amperometric hydrogen peroxide biosensors*. Biosensors and bioelectronics, 2015. **66**: p. 392-398.
29. Zhang, M.-R., X.-Q. Chen, and G.-B. Pan, *Electrosynthesis of gold nanoparticles/porous GaN electrode for non-enzymatic hydrogen peroxide detection*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **240**: p. 142-147.
30. Wang, L., et al., *Manganese dioxide based ternary nanocomposite for catalytic reduction and nonenzymatic sensing of hydrogen peroxide*. Electrochimica Acta, 2013. **114**: p. 416-423.
31. Gowariker, V.R., N. Viswanathan, and J. Sreedhar, *Polymer science*. 1986: New Age International.
32. Potember, R.S., et al., *Conducting organics and polymers for electronic and optical devices*. Polymer, 1987. **28**(4): p. 574-580.
33. Croce, F., et al., *Properties and applications of lithium ion-conducting polymers*. Solid State Ionics, 1990. **40**: p. 375-379.
34. Armstrong, R. and M. Clarke, *Lithium ion conducting polymeric electrolytes based on poly (ethylene adipate)*. Electrochimica acta, 1984. **29**(10): p. 1443-1446.
35. Dupon, R., et al., *Ion transport in the polymer electrolytes formed between poly (ethylene succinate) and lithium tetrafluoroborate*. Journal of The Electrochemical Society, 1984. **131**(3): p. 586-589.
36. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977(16): p. 578-580.
37. MacDiarmid, A., *Short Course on Electrically Conductive Polymers*, New Paltz, New York, 1985. DW DeBerry. J. Electrochem. Soc, 1985. **132**: p. 1022.
38. Guiseppi-Elie, A., G.G. Wallace, and T. Matsue, *Chemical and biological sensors based on electrically conducting polymers*. Handbook of Conducting Polymers, 1998: p. 963-991.
39. Skotheim, T.A., *Handbook of conducting polymers*. 1997: CRC press.
40. Chaubey, A. and B. Malhotra, *Mediated biosensors*. Biosensors and bioelectronics, 2002. **17**(6-7): p. 441-456.
41. Mulchandani, A. and C.L. Wang, *Bienzyme sensors based on poly (anilinomethylferrocene)-modified electrodes*. Electroanalysis, 1996. **8**(5): p. 414-419.
42. Bartlett, P.N. and R.G. Whitaker, *Strategies for the development of amperometric enzyme electrodes*. Biosensors, 1987. **3**(6): p. 359-379.
43. Arbizzani, C., M. Mastragostino, and B. Scrosati, *Conducting polymers for batteries, supercapacitors and optical devices*. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, 1997. **4**: p. 595-619.

44. Friend, R., et al., *Electroluminescence in conjugated polymers*. Nature, 1999. **397**(6715): p. 121.
45. Vivaldo-Lima, E., et al., *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*. 2013.
46. Chiang, C., et al., *SC Gau and AG MacDiarmid*. Phys. Rev. Lett, 1977. **39**(1098): p. 2.
47. Harun, M.H., et al., *Conjugated conducting polymers: A brief overview*. UCSI Academic Journal: Journal for the Advancement of Science & Arts, 2007. **2**: p. 63-68.
48. Chao, T.H. and J. March, *A study of polypyrrole synthesized with oxidative transition metal ions*. Journal of polymer science part A: Polymer Chemistry, 1988. **26**(3): p. 743-753.
49. Aizawa, M., et al., *Electrochemical cation doping of a polythienylene film*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1985(5): p. 264-265.
50. Freund, M.S. and B.A. Deore, *Self-doped conducting polymers*. 2007: John Wiley & Sons.
51. Toshima, N. and S. Hara, *Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers*. Progress in Polymer Science, 1995. **20**(1): p. 155-183.
52. Shahnavaz, Z., et al., *Polypyrrole–ZnFe₂O₄ magnetic nano-composite with core–shell structure for glucose sensing*. Applied Surface Science, 2014. **317**: p. 622-629.
53. Aradilla, D., et al., *All-polythiophene rechargeable batteries*. Organic Electronics, 2014. **15**(1): p. 40-46.
54. Guerfi, A., et al., *High cycling stability of zinc-anode/conducting polymer rechargeable battery with non-aqueous electrolyte*. Journal of Power Sources, 2014. **248**: p. 1099-1104.
55. Huang, J. and Z. Yang, *Synthesis of ZnO/polypyrrole composites and an application in Zn/Ni rechargeable batteries*. RSC Advances, 2014. **4**(37): p. 19205-19209.
56. Liu, Y., et al., *A nanocomposite of MoO₃ coated with PPy as an anode material for aqueous sodium rechargeable batteries with excellent electrochemical performance*. Electrochimica acta, 2014. **116**: p. 512-517.
57. Seyfoddin, A., et al., *Electro-responsive macroporous polypyrrole scaffolds for triggered dexamethasone delivery*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2015. **94**: p. 419-426.
58. Long, Y.-Z., et al., *Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(10): p. 1415-1442.
59. Zhou, K., et al., *Polyaniline films with modified nanostructure for bifunctional flexible multicolor electrochromic and supercapacitor applications*. Chemical Engineering Journal, 2018. **345**: p. 290-299.

60. Ji, Y., et al., *Electrochemical and electrochromic behaviors of polyaniline-graphene oxide composites on the glass substrate/Ag nano-film electrodes prepared by vertical target pulsed laser deposition*. Dyes and Pigments, 2015. **117**: p. 72-82.
61. Grgur, B.N., et al., *Polyaniline as possible anode materials for the lead acid batteries*. Journal of Power Sources, 2008. **180**(1): p. 635-640.
62. Taş, R., et al., *Effects of solvent and copper-doping on polyaniline conducting polymer and its application as a counter electrode for efficient and cost-effective dye-sensitized solar cells*. Synthetic Metals, 2016. **212**: p. 75-83.
63. Bhattarai, D.P., et al., *A controlled surface geometry of polyaniline doped titania nanotubes biointerface for accelerating MC3T3-E1 cells growth in bone tissue engineering*. Chemical Engineering Journal, 2018. **350**: p. 57-68.
64. Tamer, U., et al., *Fabrication of Biosensor Based on Polyaniline/Gold Nanorod Composite*. International Journal of Electrochemistry, 2011. **2011**: p. 1-7.
65. Dhand, C., et al., *Recent advances in polyaniline based biosensors*. 2011. **26**(6): p. 2811-2821.
66. Solanki, P.R., et al., *Horse radish peroxidase immobilized polyaniline for hydrogen peroxide sensor*. Polymers for Advanced Technologies, 2011. **22**(6): p. 903-908.
67. Bao, W., Z. Xu, and H. Yang, *Electrokinetic and permeation characterization of hydrolyzed polyacrylonitrile (PAN) hollow fiber ultrafiltration membrane*. Science in China, Series B: Chemistry, 2009. **52**(5): p. 683-689.
68. Bao, S., et al., *Facile fabrication of polyaniline nanotubes/gold hybrid nanostructures as substrate materials for biosensors*. 2014. **258**: p. 281-289.
69. Yan, W., et al., *A super highly sensitive glucose biosensor based on Au nanoparticles–AgCl@ polyaniline hybrid material*. 2008. **23**(7): p. 925-931.
70. Luo, X., et al., *Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors*. 2006. **18**(4): p. 319-326.
71. Kamal, A., et al., *Synthesis of new benzimidazole linked pyrrolo [2, 1-c][1, 4] benzodiazepine conjugates with efficient DNA-binding affinity and potent cytotoxicity*. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2008. **18**(8): p. 2594-2598.
72. Göker, H., et al., *Synthesis of some new 2-substituted-phenyl-1H-benzimidazole-5-carbonitriles and their potent activity against Candida species*. Bioorganic & medicinal chemistry, 2002. **10**(8): p. 2589-2596.
73. Güven, Ö.Ö., et al., *Synthesis and antimicrobial activity of some novel phenyl and benzimidazole substituted benzyl ethers*. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2007. **17**(8): p. 2233-2236.
74. Nobilis, M., et al., *Achiral and chiral high-performance liquid chromatographic determination of flubendazole and its metabolites in biomatrices using UV photodiode-array and mass spectrometric detection*. Journal of Chromatography A, 2007. **1149**(1): p. 112-120.

75. Denny, W.A., G.W. Rewcastle, and B.C. Baguley, *Potential antitumor agents. 59. Structure-activity relationships for 2-phenylbenzimidazole-4-carboxamides, a new class of minimal DNA-intercalating agents which may not act via topoisomerase II*. Journal of medicinal chemistry, 1990. **33**(2): p. 814-819.
76. Banihashemi, A. and F. Atabaki, *Synthesis and characterization of new thermally stable polybenzimidazoles and poly (amide-benzimidazole) s*. European polymer journal, 2002. **38**(10): p. 2119-2124.
77. Yang, J. and R. He, *Preparation and characterization of polybenzimidazole membranes prepared by gelation in phosphoric acid*. Polymers for Advanced Technologies, 2010. **21**(12): p. 874-880.
78. Lin, H.-L., et al., *Polybenzimidazole/poly (tetrafluoro ethylene) composite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Polymer Research, 2012. **19**(5): p. 9875.
79. Zhang, L., et al., *Synthesis and mechanical properties of polybenzimidazole nanocomposites reinforced by vapor grown carbon nanofibers*. Polymer Composites, 2010. **31**(3): p. 491-496.
80. Liu, Y., et al., *Preparation, characterization, and properties of novel polyhedral oligomeric silsesquioxane– Polybenzimidazole nanocomposites by Friedel– Crafts reaction*. Macromolecules, 2010. **43**(16): p. 6731-6738.
81. Singha, S. and T. Jana, *Structure and properties of polybenzimidazole/silica nanocomposite electrolyte membrane: influence of organic/inorganic interface*. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(23): p. 21286-21296.
82. Kojima, T., *Studies of molecular aggregation of a polybenzimidazole in solution by fluorescence spectroscopy*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1980. **18**(8): p. 1685-1695.
83. Pu, H. and G. Liu, *Synthesis and solubility of poly (N-methylbenzimidazole) and poly (N-ethylbenzimidazole): control of degree of alkylation*. Polymer international, 2005. **54**(1): p. 175-179.
84. Hua, M.-Y., et al., *Synthesis and characterization of carboxylated polybenzimidazole and its use as a highly sensitive and selective enzyme-free H₂O₂ sensor*. 2011. **21**(20): p. 7254-7262.
85. Hua, M.-Y., et al., *A novel polybenzimidazole-modified gold electrode for the analytical determination of hydrogen peroxide*. 2011. **85**(1): p. 631-637.
86. Uzunoglu, A., A.D. Scherbarth, and L.A. Stanciu, *Bimetallic PdCu/SPCE non-enzymatic hydrogen peroxide sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. **220**: p. 968-976.
87. Ronkainen, N.J., H.B. Halsall, and W.R. Heineman, *Electrochemical biosensors*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(5): p. 1747-1763.
88. Grieshaber, D., et al., *Electrochemical biosensors-sensor principles and architectures*. Sensors, 2008. **8**(3): p. 1400-1458.

89. Wang, J., *Nanomaterial-based electrochemical biosensors*. Analyst, 2005. **130**(4): p. 421-426.
90. Luo, X., et al., *Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors*. Electroanalysis, 2006. **18**(4): p. 319-326.
91. Wang, J., *Nanoparticle-based electrochemical DNA detection*. Analytica Chimica Acta, 2003. **500**(1-2): p. 247-257.
92. Phadtare, S., et al., *Direct assembly of gold nanoparticle "shells" on polyurethane microsphere "cores" and their application as enzyme immobilization templates*. Chemistry of materials, 2003. **15**(10): p. 1944-1949.
93. Willner, I. and B. Willner, *Functional nanoparticle architectures for sensoric, optoelectronic, and bioelectronic applications*. Pure and Applied Chemistry, 2002. **74**(9): p. 1773-1783.
94. Solé, S., A. Merkoci, and S. Alegret, *New materials for electrochemical sensing III. Beads*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2001. **20**(2): p. 102-110.
95. Merkoci, A. and S. Alegret, *New materials for electrochemical sensing IV. Molecular imprinted polymers*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2002. **21**(11): p. 717-725.
96. Li, Y., H.J. Schluesener, and S. Xu, *Gold nanoparticle-based biosensors*. Gold Bulletin, 2010. **43**(1): p. 29-41.
97. Naito, M., et al., *Nanoparticle technology handbook*. 2018: Elsevier.
98. Siangproh, W., et al., *Nanoparticle-based electrochemical detection in conventional and miniaturized systems and their bioanalytical applications: A review*. Analytica chimica acta, 2011. **690**(1): p. 10-25.
99. Li, H., et al., *Applications of nanomaterials in electrochemical enzyme biosensors*. Sensors, 2009. **9**(11): p. 8547-8561.
100. Xiao, Y., et al., *"Plugging into enzymes": Nanowiring of redox enzymes by a gold nanoparticle*. Science, 2003. **299**(5614): p. 1877-1881.
101. Pandey, P., M. Datta, and B. Malhotra, *Prospects of nanomaterials in biosensors*. Analytical Letters, 2008. **41**(2): p. 159-209.
102. Zhang, Q., et al., *One-step synthesis of graphene/polyallylamine–Au nanocomposites and their electrocatalysis toward oxygen reduction*. Talanta, 2012. **89**: p. 391-395.
103. Murray, R.W., *Nanoelectrochemistry: metal nanoparticles, nanoelectrodes, and nanopores*. Chemical reviews, 2008. **108**(7): p. 2688-2720.
104. Enustun, B. and J. Turkevich, *Coagulation of colloidal gold*. Journal of the American chemical society, 1963. **85**(21): p. 3317-3328.
105. Brust, M., et al., *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1994(7): p. 801-802.

106. Gao, W., J. Song, and N. Wu, *Voltammetric behavior and square-wave voltammetric determination of trepibutone at a pencil graphite electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **576**(1): p. 1-7.
107. Yardım, Y., *Cathodic adsorptive stripping voltammetry of abscisic acid using pencil-lead bismuth-film electrode*. Reviews in Analytical Chemistry, 2011. **30**(1): p. 37-43.
108. Wang, J., A.-N. Kawde, and E. Sahlin, *Renewable pencil electrodes for highly sensitive stripping potentiometric measurements of DNA and RNA*. Analyst, 2000. **125**(1): p. 5-7.
109. Kariuki, J.K., *An electrochemical and spectroscopic characterization of pencil graphite electrodes*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**(9): p. H747-H751.
110. Tavares, P.H.C.P. and P.J.S. Barbeira, *Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 2008. **38**(6): p. 827-832.
111. Vishnu, N. and A.S. Kumar, *A preanodized 6B-pencil graphite as an efficient electrochemical sensor for mono-phenolic preservatives (phenol and meta-cresol) in insulin formulations*. Analytical Methods, 2015. **7**(5): p. 1943-1950.
112. Wang, J. and A.-N. Kawde, *Pencil-based renewable biosensor for label-free electrochemical detection of DNA hybridization*. Analytica Chimica Acta, 2001. **431**(2): p. 219-224.
113. Zhang, Y., et al., *Individually addressable microelectrode arrays fabricated with gold-coated pencil graphite particles for multiplexed and high sensitive impedance immunoassays*. Biosensors and Bioelectronics, 2009. **25**(1): p. 34-40.
114. Aziz, M.A. and A.-N. Kawde, *Nanomolar amperometric sensing of hydrogen peroxide using a graphite pencil electrode modified with palladium nanoparticles*. Microchimica Acta, 2013. **180**(9-10): p. 837-843.
115. Preetha, J.P. and K. Karthika, *International Journal of ChemTech Research*. CODEN (USA): IJCRGG ISSN: p. 0974-4290.
116. Kalachar, H., et al., *Electrochemical Determination of L-Dopa in Mucuna pruriens Seeds, Leaves and Commercial Siddha Product Using Gold Modified Pencil Graphite Electrode*. Electroanalysis, 2011. **23**(5): p. 1107-1115.
117. Cheng, C., et al., *Biosensor with Nano-gold Particle Modified Pencil Lead Carbon Electrode for Long-term Glucose Monitoring of Waste Tree Branch Hydrolysis*. Journal of the Chinese Chemical Society, 2011. **58**(6): p. 739-748.
118. Etesami, M. and N. Mohamed, *Electrooxidation of ethylene glycol using gold nanoparticles electrodeposited on pencil graphite in alkaline medium*. Science China Chemistry, 2012. **55**(2): p. 247-255.
119. Teepoo, S., et al., *Highly sensitive pencil-based renewable biosensor for hydrogen peroxide detection with a novel bionanomultilayer*. Int. J. Electrochem. Sci, 2012. **7**(5): p. 4645-4656.

120. Aziz, M.A. and A.-N. Kawde, *Gold nanoparticle-modified graphite pencil electrode for the high-sensitivity detection of hydrazine*. *Talanta*, 2013. **115**: p. 214-221.
121. Sih, B.C. and M.O.J.C.C. Wolf, *Metal nanoparticle—conjugated polymer nanocomposites*. 2005(27): p. 3375-3384.
122. Tan, Y., Y. Li, and D.J.S.m. Zhu, *Synthesis of poly (2-methoxyaniline)/Au nanoparticles in aqueous solution with chlorauric acid as the oxidant*. 2003(135-136): p. 847-848.
123. Dai, X., Y. Tan, and J.J.L. Xu, *Formation of gold nanoparticles in the presence of o-anisidine and the dependence of the structure of poly (o-anisidine) on synthetic conditions*. 2002. **18**(23): p. 9010-9016.
124. Dutta, D., et al., *A polyaniline-containing filter paper that acts as a sensor, acid, base, and endpoint indicator and also filters acids and bases*. 2005. **283**(1): p. 153-159.
125. Sarma, T.K. and A.J.T.J.o.P.C.A. Chattopadhyay, *One Pot Synthesis of Nanoparticles of Aqueous Colloidal Polyaniline and Its Au– Nanoparticle Composite from Monomer Vapor*. 2004. **108**(39): p. 7837-7842.
126. Youk, J.H., et al., *Preparation of gold nanoparticles from a polyelectrolyte complex solution of terthiophene amphiphiles*. 2001. **17**(15): p. 4681-4683.
127. Patton, D., et al., *Nanocomposite hydrogen-bonded multilayer ultrathin films by simultaneous sexithiophene and Au nanoparticle formation*. 2004. **16**(24): p. 5063-5070.
128. Li, X., et al., *Self-assembly of gold nanoparticles prepared with 3, 4-ethylenedioxythiophene as reductant*. 2004. **108**(17): p. 5192-5199.
129. Zhou, Y., et al., *Synthesis of novel stable nanometer-sized metal (M= Pd, Au, Pt) colloids protected by a π -conjugated polymer*. 2002. **18**(1): p. 277-283.
130. Kost, K.M., et al., *Electrodeposition of platinum microparticles into polyaniline films with electrocatalytic applications*. 1988. **60**(21): p. 2379-2384.
131. Holdcroft, S., B.L.J.J.o.e.c. Funt, and i. electrochemistry, *Preparation and electrocatalytic properties of conducting films of polypyrrole containing platinum microparticulates*. 1988. **240**(1-2): p. 89-103.
132. Tourillon, G., et al., *Dispersive X-ray spectroscopy for time-resolved in situ observation of electrochemical inclusion of metallic clusters within a conducting polymer*. 1986. **57**(5): p. 603.
133. Bose, C. and K.J.J.o.E.C. Rajeshwar, *Efficient electrocatalyst assemblies for proton and oxygen reduction: the electrosynthesis and characterization of polypyrrole films containing nanodispersed platinum particles*. 1992. **333**(1-2): p. 235-256.
134. Katz, E., A.N. Shipway, and I.J.N.F.T.t.A. Willner, *Biomaterial-Nanoparticle Hybrid Systems: Synthesis, Properties, and Applications*. 2003: p. 368-421.
135. Yumak, T., et al., *Preparation and characterization of zinc oxide nanoparticles and their sensor applications for electrochemical monitoring of nucleic acid hybridization*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011. **86**(2): p. 397-403.

136. Batra, B., et al., *An acrylamide biosensor based on immobilization of hemoglobin onto multiwalled carbon nanotube/copper nanoparticles/polyaniline hybrid film*. Analytical biochemistry, 2013. **433**(2): p. 210-217.
137. Muti, M., et al., *Tin oxide nanoparticles-polymer modified single-use sensors for electrochemical monitoring of label-free DNA hybridization*. Talanta, 2010. **82**(5): p. 1680-1686.
138. Sitnikova, N.A., et al., *Superstable advanced hydrogen peroxide transducer based on transition metal hexacyanoferrates*. Analytical chemistry, 2011. **83**(6): p. 2359-2363.
139. Karam, P. and L.I. Halaoui, *Sensing of H₂O₂ at low surface density assemblies of Pt nanoparticles in polyelectrolyte*. Analytical chemistry, 2008. **80**(14): p. 5441-5448.
140. Sang, Y., et al., *A visual detection of hydrogen peroxide on the basis of Fenton reaction with gold nanoparticles*. Analytica chimica acta, 2010. **659**(1-2): p. 224-228.
141. Chen, W., et al., *Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review*. Analyst, 2012. **137**(1): p. 49-58.
142. Raoof, J.B., et al., *Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles supported on glassy carbon electrode by means of p-isopropyl calix [6] arene matrix and its application for electrocatalytic reduction of H₂O₂*. Applied surface science, 2012. **258**(7): p. 2788-2795.
143. Salimi, A., et al., *Nanomolar detection of hydrogen peroxide on glassy carbon electrode modified with electrodeposited cobalt oxide nanoparticles*. Analytica Chimica Acta, 2007. **594**(1): p. 24-31.
144. Razmi, H., R. Mohammad-Rezaei, and H. Heidari, *Self-Assembled Prussian Blue Nanoparticles Based Electrochemical Sensor for High Sensitive Determination of H₂O₂ in Acidic Media*. Electroanalysis, 2009. **21**(21): p. 2355-2362.
145. Liu, Y., et al., *A novel and simple route to prepare a Pt nanoparticle-loaded carbon nanofiber electrode for hydrogen peroxide sensing*. Biosensors and Bioelectronics, 2011. **26**(11): p. 4585-4590.
146. Mahmoudian, M., et al., *Synthesis of polypyrrole coated silver nanostrip bundles and their application for detection of hydrogen peroxide*. Journal of The Electrochemical Society, 2014. **161**(9): p. H487-H492.
147. Nia, P.M., W.P. Meng, and Y. Alias, *One-step electrodeposition of polypyrrole-copper nano particles for H₂O₂ detection*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(3): p. B8-B14.
148. Park, J.W., et al., *Polypyrrole nanotube embedded reduced graphene oxide transducer for field-effect transistor-type H₂O₂ biosensor*. Analytical chemistry, 2014. **86**(3): p. 1822-1828.
149. Tao, Y., et al., *Polypyrrole nanoparticles as promising enzyme mimics for sensitive hydrogen peroxide detection*. Chemical Communications, 2014. **50**(23): p. 3030-3032.
150. Zhang, Y., et al., *Au nanocages for highly sensitive and selective detection of H₂O₂*. Journal of electroanalytical chemistry, 2011. **656**(1-2): p. 23-28.

151. Won, Y.-H., K. Huh, and L.A. Stanciu, *Au nanospheres and nanorods for enzyme-free electrochemical biosensor applications*. Biosensors and Bioelectronics, 2011. **26**(11): p. 4514-4519.
152. Zheng, M., et al., *Ferric ion immobilized on three-dimensional nanoporous gold films modified with self-assembled monolayers for electrochemical detection of hydrogen peroxide*. Analyst, 2012. **137**(5): p. 1182-1189.
153. Mishra, N.K., *Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts*. 2016, ExLi4EvA.
154. Kumar, S.A., S.-F. Wang, and Y.-T. Chang, *Poly (BCB)/Au-nanoparticles hybrid film modified electrode: Preparation, characterization and its application as a non-enzymatic sensor*. Thin Solid Films, 2010. **518**(20): p. 5832-5838.
155. Zanardi, C., et al., *Effective catalytic electrode system based on polyviologen and Au nanoparticles multilayer*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. **144**(1): p. 92-98.
156. Liu, R., et al., *Facile Synthesis of Au-Nanoparticle/Polyoxometalate/Graphene Tricomponent Nanohybrids: An Enzyme-Free Electrochemical Biosensor for Hydrogen Peroxide*. Small, 2012. **8**(9): p. 1398-1406.
157. Wang, J., *Analytical electrochemistry*. 2006: John Wiley & Sons.
158. Ozkan, S.A., J.-M. Kauffmann, and P. Zuman, *Electroanalysis in biomedical and pharmaceutical sciences: voltammetry, amperometry, biosensors, applications*. 2015: Springer.
159. Pajkossy, T. and R.J.C.O.i.E. Jurczakowski, *Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies*. 2017. **1**(1): p. 53-58.
160. Lasia, A., *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, in *Modern aspects of electrochemistry*. 2002, Springer. p. 143-248.
161. Yağan, A., N.Ö. Pekmez, and A. Yıldız, *Electrochemical synthesis of poly(N-methylaniline) on an iron electrode and its corrosion performance*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(16): p. 5242-5251.
162. Yang, R., *Analytical Methods for Polymer Characterization*. 2018: CRC Press.
163. Sharma, B., et al., *SERS: Materials, applications, and the future*. Materials today, 2012. **15**(1-2): p. 16-25.
164. Zhu, F.-Y., et al., *3D nanostructure reconstruction based on the SEM imaging principle, and applications*. 2014. **25**(18): p. 185705.
165. Scimeca, M., et al., *Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis*. 2018. **62**(1).
166. Yagüe, J., et al., *A new four-point probe design to measure conductivity in polymeric thin films*. Afinidad, 2013. **70**(563).
167. Hein, D., R.J. Alheim, and J. Leavitt, *The use of polyphosphoric acid in the synthesis of 2-aryl-and 2-alkyl-substituted benzimidazoles, benzoxazoles and benzothiazoles*. Journal of the American Chemical Society, 1957. **79**(2): p. 427-429.

168. Ayati, A., et al., *A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant*. Chemosphere, 2014. **107**: p. 163-174.
169. Martínez, J., et al., *Alternative methodology for gold nanoparticles diameter characterization using PCA technique and UV-Vis spectrophotometry*. Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **2**(6): p. 184-189.
170. Krishnaraj, C., et al., *Acalypha indica Linn: biogenic synthesis of silver and gold nanoparticles and their cytotoxic effects against MDA-MB-231, human breast cancer cells*. Biotechnology Reports, 2014. **4**: p. 42-49.
171. Pourbeyram, S. and K. Mehdizadeh, *Nonenzymatic glucose sensor based on disposable pencil graphite electrode modified by copper nanoparticles*. journal of food and drug analysis, 2016. **24**(4): p. 894-902.
172. Nethravathi, B., K. Mahendra, and K.R.K. Reddy, *Zeolite-encapsulated 2-(o-aminophenyl) benzimidazole complexes: synthesis, characterization and catalytic activity*. Journal of porous Materials, 2011. **18**(3): p. 389-397.
173. Shabanikia, A., et al., *Polybenzimidazole/strontium cerate nanocomposites with enhanced proton conductivity for proton exchange membrane fuel cells operating at high temperature*. Electrochimica Acta, 2015. **154**: p. 370-378.
174. Asensio, J.A., S. Borrós, and P. Gómez-Romero, *Enhanced conductivity in polyanion-containing polybenzimidazoles. Improved materials for proton-exchange membranes and PEM fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2003. **5**(11): p. 967-972.
175. Du, X., et al., *Polyaniline with high crystallinity degree: Synthesis, structure, and electrochemical properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(19).
176. Nicholson, R.S., *Semiempirical Procedure for Measuring with Stationary Electrode Polarography Rates of Chemical Reactions Involving the Product of Electron Transfer*. Analytical Chemistry, 1966. **38**(10): p. 1406.
177. Mohan, S., N. Sundaraganesan, and J. Mink, *FTIR and Raman studies on benzimidazole*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1991. **47**(8): p. 1111-1115.
178. Conti, F., et al., *Raman study of the polybenzimidazole-phosphoric acid interactions in membranes for fuel cells*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(28): p. 10022-10026.
179. Valiūnienė, A., et al., *Fast Fourier transformation electrochemical impedance spectroscopy for the investigation of inactivation of glucose biosensor based on graphite electrode modified by Prussian blue, polypyrrole and glucose oxidase*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017. **532**: p. 165-171.
180. Honda, M., T. Koderu, and H.J.E.a. Kita, *Electrochemical behavior of H₂O₂ at Ag in HClO₄ aqueous solution*. 1986. **31**(3): p. 377-383.
181. Meng, F., et al., *Nanoporous gold as non-enzymatic sensor for hydrogen peroxide*. 2011. **56**(12): p. 4657-4662.

182. Liu, R., et al., *Facile Synthesis of Au-Nanoparticle/Polyoxometalate/Graphene Tricomponent Nanohybrids: An Enzyme-Free Electrochemical Biosensor for Hydrogen Peroxide*. 2012. **8**(9): p. 1398-1406.
183. Welch, C., et al., *Silver nanoparticle assemblies supported on glassy-carbon electrodes for the electro-analytical detection of hydrogen peroxide*. 2005. **382**(1): p. 12-21.
184. Flätgen, G., et al., *Autocatalytic mechanism of H₂O₂ reduction on Ag electrodes in acidic electrolyte: experiments and simulations*. 1999. **44**(25): p. 4499-4506.
185. Skoog, D.A. and D.M. West, *Principles of Instrumental Analysis*. 1981, USA: Harcourt Brace College Publishers. 1-849.
186. Ellison, M.D., et al., *Photochemical hydroboration-oxidation of single-walled carbon nanotubes*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(43): p. 18536-18541.
187. Lu, D., et al., *Synthesis of PtAu bimetallic nanoparticles on graphene-carbon nanotube hybrid nanomaterials for nonenzymatic hydrogen peroxide sensor*. Talanta, 2013. **112**: p. 111-6.
188. Liu, R., et al., *Facile synthesis of Au-nanoparticle/polyoxometalate/graphene tricomponent nanohybrids: an enzyme-free electrochemical biosensor for hydrogen peroxide*. Small, 2012. **8**(9): p. 1398-406.
189. Suo, L., et al., *Preparation of polyoxometalate stabilized gold nanoparticles and composite assembly with graphene oxide: enhanced electrocatalytic performance*. New Journal of Chemistry, 2016. **40**(2): p. 985-993.
190. Mercante, L.A., et al., *One-pot preparation of PEDOT:PSS-reduced graphene decorated with Au nanoparticles for enzymatic electrochemical sensing of H₂O₂*. Applied Surface Science, 2017. **407**: p. 162-170.
191. Zhou, K., et al., *A novel hydrogen peroxide biosensor based on Au-graphene-HRP-chitosan biocomposites*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(9): p. 3055-3060.
192. Huang, K.-J., et al., *Direct electrochemistry of catalase at amine-functionalized graphene/gold nanoparticles composite film for hydrogen peroxide sensor*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(7): p. 2947-2953.
193. Liu, S., et al., *A method for the production of reduced graphene oxide using benzylamine as a reducing and stabilizing agent and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection*. Carbon, 2011. **49**(10): p. 3158-3164.
194. Çete, S., A. Yaşar, and F. Arslan, *An amperometric biosensor for uric acid determination prepared from uricase immobilized in polypyrrole film*. Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology, 2006. **34**(3): p. 367-380.
195. Teker, M.Ş., U. Tamer, and N.Ö. Pekmez, *Fabrication and characterization of poly(vinylferrocenium) perchlorate/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite-coated electrode in methylene chloride*. Synthetic Metals, 2012. **162**(11-12): p. 924-930.

196. Mani, V., et al., *A sensitive amperometric sensor for the determination of dopamine at graphene and bismuth nanocomposite film modified electrode*. International Journal of Electrochemical Science, 2015. **10**(2): p. 1199-1207.
197. Ang, L.F., L.Y. Por, and M.F. Yam, *Development of an amperometric-based glucose biosensor to measure the glucose content of fruit*. PLoS ONE, 2015. **10**(3).



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Mine ŞEN TEKER

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Evli

E-posta : minesen@hacettepe.edu.tr

Adresi : Yeni Mahalle Şehit İsmet Armağan Sok. No 18 A blok Daire 6 Gemlik / BURSA

Eğitim:

Lise : Gölbaşı Anadolu Lisesi/ Ankara

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Doktora: Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İyi

İş Deneyimi

2009-2014: Araştırma görevlisi (Hacettepe Üniversitesi-Kimya Bölümü-Analitik Kimya)

2014 - : Gümrük ve Ticaret Bakanlığı, Bursa Laboratuvar Müdürlüğü.

Deneyim Alanları

Elektrokimya, iletken polimerler, sensörler.

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Aminofenil benzimidazollerin sentezi, elektropolimerizasyonu ve iletken polimerlerle kopolimerizasyonu, proje No:014 D12 601 001 805.(48 000,00 TL)

Tezden Üretilmiş Yayınlar

An enzyme-free H₂O₂ sensor based on poly(2-aminophenylbenzimidazole)/gold nanoparticles coated pencil graphite electrode, *Electroanalysis*, <https://doi.org/10.1002/elan.201800656>.

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Posterler

-



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih:19/11/2018

Tez Başlığı / ~~Konusu~~: Aminofenilbenzimidazollerin sentezi, elektropolimerizasyonu ve modifiye elektrodunun enzimsiz H₂O₂ sensörü olarak kullanımı

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 83 sayfalık kısmına ilişkin, 12/11/2018 tarihinde ~~şahsım~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

12.11.2018

Adı Soyadı: MİNE ŞEN TEKER
Öğrenci No: N10143518
Anabilim Dalı: KİMYA
Programı: DOKTORA
Statüsü: ☐ Y.Lisans ☒ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof.Dr.Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ

(Unvan, Ad Soyad, İmza)