



**T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAKIR BORAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ANALİTİK UYGULAMALARI**

(Yüksek Lisans Tezi)

Bahar DEREÇİ

**Danışman
Doç. Dr. Emine KAPANCIK ÜLKER**

**RİZE
2023**

KABUL VE ONAY

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında, Doç. Dr. Emine KAPANCIK ÜLKER danışmanlığında, Bahar DERECİ tarafından hazırlanan *Bakır Borat Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Analitik Uygulamaları* adlı bu tez çalışması, 07/06/2023 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği / oy çokluğuyla başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı SOYADI	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Oktay TORUL	
Üye	: Doç. Dr. Emine KAPANCIK ÜLKER	
Üye	: Prof. Dr. Celal DURAN	

ETİK BEYAN

Kimya Tezli Yüksek Lisans Programından mezun olmak üzere teslim ettiğim “Bakır Borat Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Analitik Uygulamaları” adlı tezim, bilim ve araştırma etiği prensiplerine riayet edilerek tarafımdan yazılmıştır.

Tez çalışmamda, başka kaynaklardan aktarılan bütün bilgi ve alıntılar, Enstitünüz Tez Yazım Kılavuzuna uygun olarak açıkça gösterilmiştir. Kaynağı gösterilenler dışında kalan bütün bilgiler uygun araştırma yöntemi kullanılarak tarafımdan edinilmiş ve esere bu şekilde yansıtılmıştır. Şahsıma ait olmayan hiçbir bilgi, kasıt veya kusurlar, şahsıma aitmiş gibi gösterilmemiştir. İnternet kaynakları dâhil, sahibine/kaynağına atıf yapılmaksızın hiçbir bilgi kullanılmamıştır. Aksinin ortaya çıkması halinde doğacak bütün hukuki, idari, akademik ve etik sorumluluk tarafıma ait olacaktır. Eserin tesliminden sonra herhangi bir zamanda, bilim etiğine aykırılık tespit edilmesi ve / veya eserimle ilgili intihal veya intihal şeklinde anlaşılabilecek bir durumun ortaya çıkması halinde; Üniversiteniz ve eğitim kadronuzun hiçbir şekilde sorumlu tutulmayacağını hür irademle kabul, beyan ve taahhüt ederim.

07/06/2023

Bahar DEREÇİ

ÖN SÖZ

Çalışmalarım boyunca benden bilgi birikimini ve manevi desteğini hiç esirgemeyen, sabırla yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Emine KAPANCIK ÜLKER'e gösterdiği sabır ve iyi niyeti için sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bilgisi ve tecrübesi ile desteğini esirgemeyen Kimya Bölüm Başkanı değerli hocam Prof. Dr. Oktay TORUL'a teşekkür ederim.

Tezin laboratuvar kısmında yardımları geçen Veysel Karan KÖNÜKSEVER'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni maddi, manevi destekleyen ve sürekli arkamda güçlerini hissettiğim canım AİLEM'e çok teşekkür ederim.

Bu Yüksek Lisans Tezi TÜBİTAK tarafından 119Z083 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Bahar DEREÇİ

2023/RİZE

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	I
ETİK BEYAN.....	II
ÖN SÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÖZET	VII
ABSTRACT.....	VIII
KISALTMALAR.....	IX
TABLolar LİSTESİ.....	XI
ŞEKİLLER LİSTESİ	XII
GİRİŞ	1
1.GENEL BİLGİLER	3
1.1. Boratlar.....	3
1.2. Suyun Ayrıştırılması	6
1.3. Literatür Özeti	7
1.3.1. Suyun Yükseltgenmesi Alanında Metal Boratlarla Yapılan Çalışmalar	9
1.3.2. Bakır Esaslı Elektrokatalizörler	14
1.4. Elektrokatalizörün OER Performans Parametreleri	20
1.5. Sensörler.....	22
1.5.1. Glukoz Tayininin Önemi	23
1.5.1.2. Glukoz Tayini için Yapılan Sensör Çalışmaları	24
1.5.2. Sensörün Performans Parametreleri.....	29
1.6. Elektrokimyasal Yöntemler	31
1.6.1. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)	31
1.6.2. Kronopotansiyometri (CP).....	31

1.6.3. Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS)	32
1.6.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)	32
1.6.5. Kronoamperometri (CA).....	33
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	34
2.1. Materyal	34
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeler.....	34
2.1.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	34
2.1.3. Kullanılan Cihazlar	35
2.1.4. Elektrokimyasal Çalışmalar	36
2.2. Yöntem.....	37
2.2.1. Katı Hal Sentezi	37
2.2.2. GC Modifiye Çalışma Elektrodunun Hazırlanması.....	38
2.2.2.1. Hibrit Elektrotların Hazırlanması.....	38
2.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler	39
2.2.3.1. LSV	39
2.2.3.2. Çift Tabaka Kapasitans Hesabı	39
2.2.3.3. Aşırı Potansiyel (η) Hesabı	40
2.2.3.4. Tafel Eşitliği ve Tafel Eğimi.....	40
2.2.3.5. Kronopotansiyometri	40
2.2.3.6. EIS Ölçümleri	40
2.2.3.7. Dönüşümlü Voltametri.....	41
2.2.3.8. Kronoamperometri	41
3.BULGULAR.....	44
3.1. Katı Hal Yöntemiyle Sentezlenen Metal Borat Bileşiklerinin Karakterizasyonu.....	44
3.1.1. Toz X-Işını Kırınım (XRD) çalışmaları.....	44

3.1.2. FT-IR Analizi.....	46
3.1.3. ICP-OES ile Element Analizi	47
3.1.4. SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumları.....	48
3.1.5. BET Analizi	49
3.2. Elektrokimyasal Çalışmalar	51
3.2.1. Suyun Yükseltgenmesi Alanında Yapılan Çalışmalar	51
3.2.2. Bakır Boratlar ile Sensör Çalışmaları	59
3.2.2.1. Amperometrik Glukoz Tayini.....	63
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	69
KAYNAKÇA.....	73

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ana Bilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı
Tez Türü : Yüksek Lisans Tezi
Danışman : Doç. Dr. Emine KAPANCIK ÜLKER
Hazırlayan : Bahar DERECİ
Yıl : 2023
Sayfa Sayısı : 79

ÖZET

BAKIR BORAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ANALİTİK UYGULAMALARI

Bu çalışmada katı hal yöntemiyle, kotoite kristal yapıda üç adet $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$, $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ bakır (II) borat bileşiği sentezlendi. Sentezlenen bileşikler toz XRD, FT-IR, ICP-OES, SEM-EDS ve BET yöntemleri ile karakterize edildi. Bu bileşikler, tezin ilk kısmında suyun yükseltgenmesi çalışmalarında, tezin ikinci kısmında ise glukoz tayini için sensör çalışmalarında elektrokatalizör olarak ilk kez kullanıldı.

Suyun yükseltgenmesi çalışmalarında bakır (II) borat bileşiklerine CNT katkısı yapıp, GCE üzerinde 1 M KOH çözeltisinde elektrokatalitik aktiviteleri incelendi. Elektrokatalizörlerin 1 mA.cm^{-2} ve 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşabilmeleri için gerekli aşırı potansiyeller hesaplandı. En iyi aktivite gösteren $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ elektrokatalizörünün 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 395 mV aşırı potansiyel sergilediği ve kararlı olduğu görüldü.

Çalışmanın ikinci kısmında saf bakır (II) borat bileşiklerinin, GCE üzerinde 0,1 M KOH çözeltisinde glukoz tayinine karşı aktiviteleri incelendi. En iyi aktivite gösteren $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$ ile amperometrik çalışmalara devam edildi. Amperometrik sensörün glukoz tayini için gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 0,011 mM, 0,035 mM ve 0,05-12 mM olarak hesaplandı. Sensörün tekrarlanabilirliği test edildi. Biyolojik ortamlarda olabilecek girişimlerin, sensörün cevabı üzerine etkileri incelendi. Son olarak gerçek numunedeki geri kazanım değerleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Bakır borat, Kotoite, Elektrokatalizör, Suyun yükseltgenmesi, Sensör, Glukoz

Recep Tayyip Erdogan University Institute of Graduate Studies

Department : Department of Chemistry

Thesis Type : Master Thesis

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Emine KAPANCIK ÜLKER

Author : Bahar DERECİ

Year : 2023

Pages : 79

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPPER BORATES COMPOUNDS AND ANALYTICAL APPLICATIONS

In this study, three $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$, $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ copper borate compounds in cotoite crystal structure were synthesized by solid state method. The synthesized compounds were characterized by powder XRD, FT-IR, ICP-OES, SEM EDS and BET methods. These compounds were used as electrocatalysts in water oxidation studies in the first part of the thesis and in the sensor studies for glucose determination in the second part of the thesis.

In water oxidation studies, CNT was added to copper borate compounds and their electrocatalytic activities were investigated in 1 M KOH solution on GCE. The overpotentials to reach 1 mA.cm^{-2} and 10 mA.cm^{-2} current densities were calculated. It was observed that the $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ electrocatalyst, which showed the best activity, exhibited an overpotential of 395 mV at a current density of 10 mA.cm^{-2} with stability.

In the second part of the study, the activities of pure copper borate compounds towards glucose in 0.1 M KOH solution on GCE were investigated. Amperometric studies were performed with $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$ showing the best activity. The limit of detection (LOD), the limit of quantification (LOQ) and the linear working range of the amperometric sensor for glucose determination were calculated as 0.011 mM, 0.035 mM and 0.05 – 12 mM, respectively. The repeatability of the sensor were tested. The effects of interference in biological environments on the response of the sensor were investigated. Finally, the recovery values in the real sample were calculated.

Keywords: Copper borate, Kotoite, Electrocatalyst, Water oxidation, Sensor, Glucose

KISALTMALAR

μL	: Mikrolitre
μM	: Mikromolar
3D	: Üç boyutlu
AA	: Askorbik Asit
b	: Tafel eğimi
B_i	: Borat
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CA	: Kronoamperometri
CC	: Karbon Kumaş
C_{dl}	: Çift Tabaka Kapasitans
CNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
CP	: Kronopotansiyometri
C_s	: Spesifik Kapasitans
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DKE	: Doygun Kalomel Elektrot
Dop	: Dopamin
E°	: Teorik potansiyel
ECSA	: Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
GF	: Grafen
Glu	: Glukoz
HER	: Hidrojen Oluşum Reaksiyonu
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
ITO	: İndiyum kalay oksit
j	: Akım yoğunluğu
j_a	: Anodik akım yoğunluğu
j_k	: Katodik akım yoğunluğu

LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Tayin Sınırı
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
mA	: Miliamper
mF	: Milifarad
mM	: Milimolar
mV	: Milivolt
nM	: Nanomolar
OER	: Oksijen Oluşum Reaksiyonu
PBS	: Fosfat Tampon Çözeltisi
Pt	: Platin
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
RHE	: Tersinir Hidrojen Elektrot
sa	: Saat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Suk	: Sükroz
TOF	: Devir Sayısı
V	: Volt
XRD	: X-Işını Kırınım
Δj	: Akım yoğunluğu farkı
η	: Aşırı potansiyel

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1. Bor Mineralleri	3
Tablo 2. Kotoite Yapılarının Sentezi için Deney Koşulları	37
Tablo 3. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri	45
Tablo 4. $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri	45
Tablo 5. $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri	45
Tablo 6. Kotoite yapılarının a,b,c birim hücre parametreleri.....	46
Tablo 7. FTIR spektrum verileri	47
Tablo 8. Metal borat bileşiklerinin ICP-OES verileri	48
Tablo 9. EDS spektrumlarından elde edilen sonuçlar ile beklenen element yüzdelерinin karşılaştırılması.....	49
Tablo 10. BET analizinden elde edilen veriler.....	50
Tablo 11. Bileşiklerin elektrokatalitik performanslarının karşılaştırılması	53
Tablo 12. Meyve suyunda $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin glukoz tayini	68
Tablo 13. Literatürdeki bazı bakır esaslı OER elektrokatalizörleri	71
Tablo 14. Literatürde glukoz tayini için kullanılan bazı metal esaslı elektrotlar	72

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Türkiye bor rezervlerinin mineral bazında dağılımı.....	4
Şekil 2. Olası bor bağlanma şekilleri (A) BO_3 üç yüzlüsü, (B, C) çoklu gruplar, (D) borat zincirleri, (E) üç yüzlü ve (F) dört yüzlü grup kompleksleri.....	4
Şekil 3. Bor oksijen bileşiklerinin farklı yapıları a) ortoboratlar, b) piroboratlar, c) metaboratlar	5
Şekil 4. Suyun elektrolizi.....	6
Şekil 5. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 'nın kristal yapısı.....	8
Şekil 6. Mavi renkli $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ tek kristalinin üç boyutlu olarak görüntüsü	8
Şekil 7. $\text{Co-Bi/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ hibrit elektrokatalizörünün kararlılık testinden sonra alınan iki farklı büyütmedeki SEM görüntüleri.....	10
Şekil 8. a) Nanotel yapıları CoP 'ın oksidatif polarizasyonu ile Co-Bi-Pi@CoP katalizörünün elde edilmesi ve nötral koşullara yakın ortamda güçlü bir OER katalizörü gibi davranması b) Gözenekli (kafes) Titanyum elektrot, RuO_2/Ti , CoP/Ti , $\text{Co-Bi-Pi@CoP}/\text{Ti}$ elektrotları ile 1 mV.s^{-1} tarama hızında alınan doğrusal taramalı voltamogramlar.....	11
Şekil 9. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ ve $\text{Ni-Bi-Pi}/\text{CC}$ elektrotlarının SEM görüntüleri	11
Şekil 10. NaBH_4 ile reaksiyona sokularak kobalttan Co-Bi nanotabakası büyümesinin şematik gösterimi	12
Şekil 11. Sentezlenen $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ katalizörünün kristal yapısı	14
Şekil 12. Bakır köpük üzerinde oluşturulan $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ elektrokatalizörü	15
Şekil 13. $\text{M}_x\text{Py}/\text{C}$ yapısının enine görüntüsü	16
Şekil 14. Nanofiber CuFe_2O_4 'ın hazırlanma prosedürünün şematik gösterimi.....	17
Şekil 15. $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{NrGO}$ elektrokatalizörünün SEM görüntüsü.....	17
Şekil 16. Cu nanotelleri üzerinde büyütülen birkaç katmanlı NiFe LDH nanotabakalarıyla üretilen 3D çekirdek-kabuk yapıları elektrokatalizörünün şematik gösterimi	18
Şekil 17. Bir elektrokimyasal sensör ve bileşenleri.....	22
Şekil 18. Elektrot yüzeyinde glukozun glukonolaktona yükseltgenmesinin şematik gösterimi	24
Şekil 19. $\text{Cu-Ni-CNT}/\text{GCE}$ hazırlanmasının şematik gösterimi	24

Şekil 20. Hidrotermal metotla sentezlenen Cu_2Se 'in SEM görüntüsü	28
Şekil 21. CuO-Au/Cu katalizörünün üretiminin şematik gösterimi	29
Şekil 22. CP'de elde edilen akım-zaman grafiği	32
Şekil 23. Döngüsel bir voltamogram.....	32
Şekil 24. a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap.....	33
Şekil 25. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücrenin a) yandan b) üstten görüntüsü.....	36
Şekil 26. $\text{Co}_2\text{CuB}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ 'nin hazırlanması	39
Şekil 27. Amperometrik glukoz tayini için $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$ 'nin hazırlanması	42
Şekil 28. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiklerine ait XRD grafiği	44
Şekil 29. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiklerine ait FTIR grafiği	47
Şekil 30. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiğine ait a) SEM görüntüsü, b) EDS spektrumu	48
Şekil 31. $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ bileşiğine ait a) SEM görüntüsü, b) EDS spektrumu.....	48
Şekil 32. $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiğine ait a) SEM görüntüsü, b) EDS spektrumu	49
Şekil 33. a) $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ b) $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ c) $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ d) $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$ bileşiklerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	50
Şekil 34. GCE, $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{/GCE}$, $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$, $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ (RHE'a karşı) ile 1 M KOH çözeltisinde alınan doğrusal taramalı voltamogramlar. İç grafik: 1,4-1,8 V arası ilk üç elektrot için yakın gösterim.....	52
Şekil 35. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{/GCE}$, $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$, $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ ile 1 M KOH çözeltisinde alınan doğrusal taramalı voltamogramlardan elde edilen Tafel eğrileri.....	53
Şekil 36. a) $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ b) $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ c) $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ (RHE'a karşı) ile 1 M KOH çözeltisinde non-Faradayik bölgede farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar d) 1,23 V'da anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkının ($\Delta j = j_a - j_k$), tarama hızına karşı grafiği.	54
Şekil 37. a) $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{/GCE}$ b) $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$ (RHE'a karşı) ile 1 M KOH çözeltisinde non-Faradayik bölgede farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar c) 1,23 V'da anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkının ($\Delta j = j_a - j_k$), tarama hızına karşı grafiği.....	55

Şekil 38. CuCo ₂ B ₂ O ₆ /GCE ve CuCo ₂ B ₂ O ₆ _CNT/GCE ile 10 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda alınan kronopotansiyometri ölçümlerinin karşılaştırılması (1 M KOH çözeltisi, pH 14).....	56
Şekil 39. CuCo ₂ B ₂ O ₆ _CNT/GCE (RHE'a karşı) ile CP ölçümlerinden önce ve sonra alınan LSV karşılaştırılması (1 M KOH çözeltisi, pH 14)	57
Şekil 40. a) GCE, b) CNT/GCE, CuCo ₂ B ₂ O ₆ _CNT/GCE'nin c) CP'den önce d) CP'den sonraki SEM görüntüleri.....	57
Şekil 41. Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE, Cu ₂ CoB ₂ O ₆ /GCE ve CuCo ₂ B ₂ O ₆ /GCE ile 1 M KOH çözeltisinde 0,55 V potansiyelde kaydedilen Nyquist grafiğinin karşılaştırılması....	58
Şekil 42. Cu ₃ B ₂ O ₆ _CNT/GCE, Cu ₂ CoB ₂ O ₆ _CNT/GCE ve CuCo ₂ B ₂ O ₆ _CNT/GCE ile 1 M KOH çözeltisinde 0,55 V potansiyelde kaydedilen Nyquist grafiğinin karşılaştırılması.....	59
Şekil 43. Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE, Cu ₂ CoB ₂ O ₆ /GCE ve CuCo ₂ B ₂ O ₆ /GCE'nin 0,5 V'da 3 mM glukoz derişimindeki (pH 13) akım değerleri.....	60
Şekil 44. GCE üzerine farklı hacimlerde kaplanan Cu ₃ B ₂ O ₆ 'ın (Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE) 0,1 M KOH çözeltisinde alınan a) dönüşümlü voltamogramları b) dönüşümlü voltamogramlarda 0,5 V'da elde edilen akım değerleri	60
Şekil 45. a) GCE ve Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE (DKE' a karşı) ile 0,1 M KOH çözeltisinde ve 3 mM glukoz derişimlerinde b) Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE ile artan glukoz derişimlerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar	61
Şekil 46. a) Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE, Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE'nin 1 mM glukoz çözeltisinde b) 30 dakika bekletildikten sonraki c) 30 dakikalık CP ölçümünden (0,5 V) sonraki SEM görüntüleri.....	62
Şekil 47. Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE (DKE' a karşı) ile 1 mM glukoz derişiminde 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150 ve 200 mV.s ⁻¹ tarama hızlarıyla alınan CV grafiği.....	62
Şekil 48. Farklı tarama hızlarının anodik piklerinin a) Tarama hızına karşı b) Tarama hızının kareköküne karşı grafikleri	63
Şekil 49. Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE ile farklı çalışma potansiyellerinde akım-zaman grafiği....	64
Şekil 50. Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE ile akımın farklı glukoz konsantrasyonlarına karşı grafiği	64
Şekil 51. Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE ile 0,5 V'da, artan glukoz konsantrasyonlarında amperometrik ölçüm grafiği	65

Şekil 52. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile 0,5 V'da elde edilen doğrusal çalışma aralığında oluşturulan kalibrasyon grafiği	66
Şekil 53. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile 5 mM glukoz derişiminde 0,5 V'da aynı gün içinde alınan üç kronoamperometrik ölçüm sonucu kaydedilen akım değerleri.....	67
Şekil 54. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile sırasıyla 2 mM glukoz, askorbik asit, sükroz, NaCl, dopamin, glukoz varlığında girişim etkisi	68



GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliği en önemli sorunlardan biridir. Çevresel kirliliğe yol açan fosil yakıta olan bağımlılığı azaltmak için temiz enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Bu bağlamda hidrojen, ağırlık başına yüksek enerji miktarı ve ürün olarak sadece su ortaya çıkarması nedeniyle insanların temiz enerji ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahiptir. Hidrojen bazlı yakıtlar, atık içermeyen ve temiz enerji kaynakları olduklarından oldukça iyi bir alternatiftir. Hidrojen, doğalgazın işlenmesi, metanın kısmi oksidasyonu, kömürün gazlaştırılması ve suyun elektrolizi gibi birçok yöntem ile elde edilebilmektedir. Bunlar arasında en temiz metot suyun elektrokimyasal olarak ayrıştırılmasıdır. Suyun ayrıştırılması, hidrojenin elde edildiği suyun indirgenmesi ve oksijenin elde edildiği suyun yükseltgenmesi olmak üzere iki yarı tepkimeden oluşur. Bu iki yarı tepkimesi arasında suyun yükseltgenme yarı tepkimesi yavaş kinetiği ve yüksek aşırı potansiyel ihtiyacından dolayı diğer yarı reaksiyona göre oldukça kritik bir basamaktır. Bu yüzden bu basamakta kullanılabilecek aktif, kararlı ve düşük maliyetli katalizörlere ihtiyaç vardır. Katalizör olarak metal oksit yapıları üzerinde çalışılsa da aktif merkezinin belirlenmesindeki zorluk ve nötral ve asidik ortamlarda performanslarının göreceli olarak az olması gibi dezavantajlarından dolayı, daha kararlı ve daha aktif yapılar üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Bu nedenle, yüksek verimlilikte suyun ayrıştırılması için daha düşük aşırı potansiyelde suyu yükseltgeyebilecek, kararlı ve yüksek aktiviteye sahip katalizörler literatüre kazandırılmalıdır.

Bor atomunun oksijen atomu ile çeşitli şekillerde bağlanması ile sınırsız sayıda yapının elde edilebilmesi, son yıllarda geçiş metal borat bileşiklerine olan ilgiyi artırmıştır. Amorf yapıya sahip metal boratların elektrokatalizör olarak kullanılmasına dair çalışmalar son senelerde literatürde yer almıştır. Ancak amorf yapıların net yapısı tam olarak bilinmemektedir. Bunun aksine kristal yapıları metal borat yapılarında katalitik merkezin yapısı belirlenebilir ve karakterizasyon çalışmaları ile katalizörün yapısal kararlılığı doğrulanabilir.

Bu çalışmanın ilk kısmında kristal yapıdaki metal borat bileşiklerinin, suyun yükseltgenmesi alanında elektrokatalizör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Kotoite yapıdaki kristal bakır borat bileşikleri bu alanda ilk kez kullanılmıştır.

Glukoz, yaşam için en önemli karbonhidrat yapıtaşıdır. Hücreler için enerji kaynağı, hücresel solunumun başlatıcısı ve fotosentezin ana ürünü olan bir monosakkarittir. Canlıların fizyolojik faaliyetlerini sürdürebilmeleri için yeterli miktarda glukozu ihtiyaçları vardır. Glukoz insanlar tarafından sağlıklı ve kontrol dışı alındığında ciddi sağlık problemlerinin yaşanmasına ve vücutta kalıcı hasarların kalmasına neden olabilir. Bu nedenle kandaki yükselen glukoz seviyesini önceden belirlemek bir diğer deyişle glukoz tayini oldukça önemlidir. Gıdalardaki glukoz tayini ise insanların daha güvenli gıda tüketmelerine fayda sağlamaktadır.

Son yıllarda glukoz konsantrasyonu tespiti için elektrokimyasal sensör çalışmaları literatürde yerini almıştır. Ancak bu elektrokimyasal sensörlerin birçoğu enzim içermektedir. Enzim içeren elektrotlar, yüksek maliyet, kararsızlık ve düşük hassasiyet gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden glukoz oksidasyonu için enzimatik olmayan elektrokatalizörlerin ve aynı zamanda yüksek hassasiyet ve kararlılıkla sonuçlanan yeni elektrot materyallerinin geliştirilmesi çok önemlidir. Literatürde glukoz tayini için, enzim içermeyen elektrot malzemelerde metal oksit ve metal nanopartikül üzerindeki çalışmalara odaklandığı görülmektedir.

Bu çalışmanın ikinci kısmında glukoz tayini için enzimatik olmayan bakır borat tabanlı elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir ve glukoz tayininde ilk kez kullanılmıştır. Sentezlenen bakır borat bileşiklerinin glukoz oksidasyonu için etkin olup olmadıkları incelenmiş, glukozu cevap veren sensör elektrot ile amperometrik glukoz tayini gerçekleştirilmiştir.

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Boratlar

Bor doğada elementel halde bulunmaz. Genelde oksijen, hidrojen atomları ve metaller ile iz miktarda toprak, kaya ve su içerdiğinden diğer elementlerle de birleşerek borik asit ve boratlar denen inorganik tuzları oluştururlar. Boratlar, doğada kendiliğinden oluşur ve endüstride geliştirilerek kullanışlı hale getirilir. Boratların yaygın olarak kullanılmasının önemli nedenleri, ekonomik olması, zararsız olması, doğada bol miktarda bulunması ve kimyasal olarak benzersiz olmasıdır. Boratlar ısı etkisi özelliği ve ısı direnci ile cam ve cam liflerinde temel dayanımı arttırıcıdır. Günlük yaşamdan barbekü kömürü, fren hidroliği, motor yağı, kontakt lens çözültisi ve mutfak gereçlerinin birçoğu boratları içermektedir (Bardakçı, 2011).

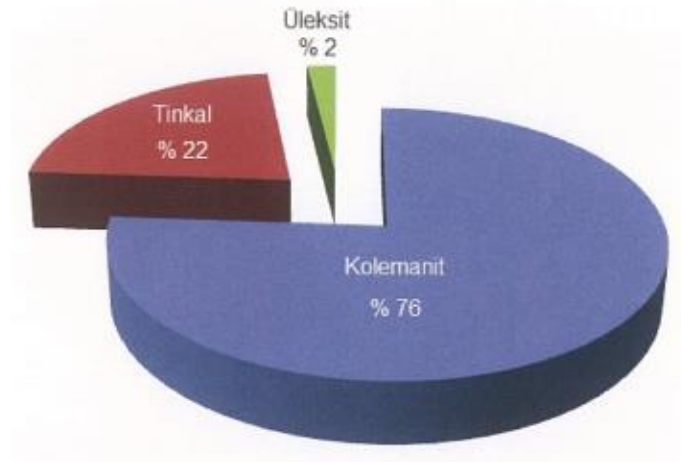
Boratlar önemli ölçüde B_2O_3 içeren borik asitlerin (H_3BO_3) tuzları veya esterleri olarak tanımlanır. Endüstride borik asit sağlayan bileşikler olarak bilinir ve genelde bulundurduğu B_2O_3 içeriğine göre tanımlanmaktadır. Doğada birçok mineral bor oksitleri içerir ancak ticari anlamda bunlardan üç tanesi en yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar; tinkal (boraks), üleksit ve kolemanittir (Ediz ve Özdağ, 2001).

Yaygın olarak kullanılan minerallerinin türleri ve yüzde olarak içerdikleri B_2O_3 oranları Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Bor Mineralleri

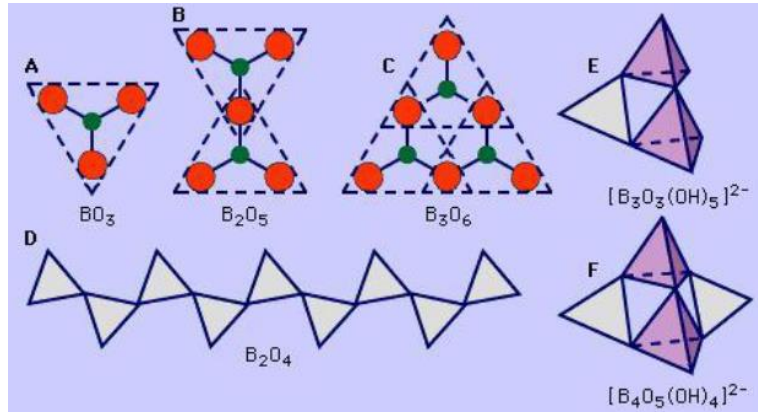
Tür	Mineral	Bileşim	% B_2O_3
Sodyum Boratlar	Tinkal (Boraks)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,5
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit (Boronatrokalsit)	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,8

Kolemanit mineralinin en büyük rezervi ülkemizde bulunur. Türkiye’deki bor rezervlerinin mineral bazında dağılımı Şekil 1’de gösterilmiştir. En düşük yüzde üleksite aittir ancak bu mineral kolemanit mineralinden yan ürün olarak da elde edilebilmektedir.



Şekil 1. Türkiye bor rezervlerinin mineral bazında dağılımı

Bor atomunun üç ya da dört oksijen atomuna bağlanıp, BO_3 ya da BO_4 yapılarını oluşturduğu grupları içeren maddelere borat denir. Borat bileşikleri bu yapıların çoklu anyonlarından da (düzlem üçgen veya tetrahedral) oluşabilir. Boratlar oluşan çoklu anyonlarda bir molekül su bırakıp çeşitli biçimlerde birleşerek değişik bor minerallerini meydana getirmektedir. Bu borat minerallerinde hidroksil yapıları veya kristal suyu olarak, B-OH grupları ve boşluklarda H_2O grupları bulunur. Bor atomunun olası bağlanma şekilleri Şekil 2’de gösterilmiştir.

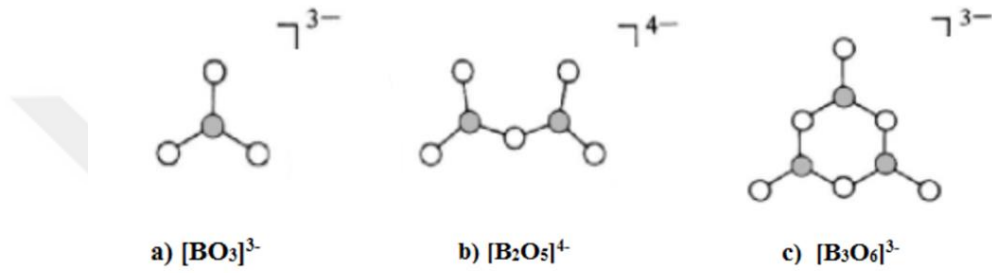


Şekil 2. Olası bor bağlanma şekilleri (A) BO_3 üç yüzlüsü, (B, C) çoklu gruplar, (D) borat zincirleri, (E) üç yüzlü ve (F) dört yüzlü grup kompleksleri

Kaynak. Bardakçı, 2011

Boratlar, bor atomlarının sahip olduğu koordinasyon sayısına göre sınıflandırılabilirler gibi, bir BO_3 veya BO_4 grubu tarafından paylaşılan oksijen atomunun sayısına göre de sınıflandırılırlar. İzole (BO_3) veya (BO_4) gruplarından

oluşan monomer yapısındaki borat bileşikler ortoborat olarak adlandırılır. Tek bir oksijen atomunu paylaşan (BO_3) veya (BO_4) gruplarından oluşan dimer yapısındaki borat bileşiklerine piroborat, iki oksijen atomunu paylaşan (BO_3) veya (BO_3 ve BO_4) gruplarının halkalı ve zincir yapılı anyonları oluşturmasıyla meydana gelen borat bileşiklerine metaborat adı verilir. Sınıflandırılan bu borat bileşikler Şekil 3'te gösterilmiştir. Metaboratlar genellikle $\text{M}_x(\text{BO}_2)_y$ yapısındaki susuz bileşiklerdir. H_2O molekülü içeren metaboratlar ise $\text{B}(\text{OH})_4$ iyonları içerir (Tekin, 2007).



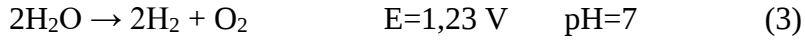
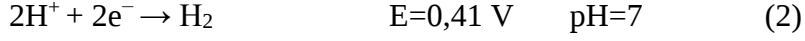
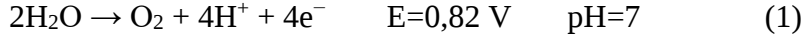
Şekil 3. Bor oksijen bileşiklerinin farklı yapıları a) ortoboratlar, b) piroboratlar, c) metaboratlar

Bor oksijen oranının 1:3 olduğu ve (BO_3), (BO_4) gruplarının izole edildiği tuzlar ortoboratlardır. Genellikle MBO_3 yapısına sahip olan ortoboratların yapısı karbonatlara ve nitratlara benzer (Enez, 2022). Doğadaki metal boratların çoğu, çeşitli minerallerde bulunup kristal suyu içerir. Kotoite yapılı borat, magnezyum borat türünde yer kabuğunda bulunan bor mineralidir. $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiminde olan bu borat minerali doğada tinkal, üleksit ve kolemanit kadar yaygın bulunmaz. Bu yüzden kotoite yapısı günümüzde araştırmalara konu olmaktadır.

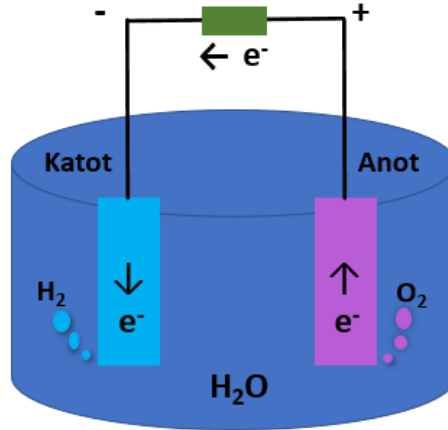
Boratlar, hidrotermal sentez, mikrodalga sentez ve katı hal sentez yöntemiyle elde edilebilir (Tekin, 2007). Katı bir fazın bileşiminde ya da atomik düzeninde değişimin olduğu kimyasal işlemleri içeren reaksiyonlara, katı hal reaksiyonları denmektedir. Katı hal reaksiyonlarını gerçekleştirmek, sıvı ve gaz reaksiyonlarını gerçekleştirmekten daha zordur. Katı hal reaksiyonları genellikle ekzotermiktir ve bu reaksiyonlarda oluşan kristaller, tepkenler ile ürünler arasındaki Gibbs enerjisinin farklı olmasından kaynaklanır. Teknolojik açıdan öneme sahip katı hal reaksiyonları toz tepkenler arasında meydana gelir.

1.2. Suyun Ayrıştırılması

Suyun elektrolizi, oksijen oluşum reaksiyonu (OER) ve hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) olmak üzere iki yarı reaksiyonu içerir (Eşitlik 1,2).



Oksijen ve hidrojenin daha kararlı olan suyun ayrıştırılması için teorikte 1,23 V'luk bir potansiyele ihtiyaç vardır (Eşitlik 3). Pratikte ise her iki yarı reaksiyonun yavaş kinetiğinden dolayı bu potansiyelden daha yüksek potansiyel uygulanmaktadır. Suyun yükseltgenme reaksiyonunda yer alan oksijen oluşum yarı reaksiyonu dört elektron gerektirir ve bu yarı reaksiyonun sürdürülebilmesi için yüksek elektrokimyasal aşırı potansiyel gereklidir. Bu yüzden hidrojen oluşum sürecinden çok daha karmaşıktır (Sheidaei, 2021). Suyun elektrolizinin şematik olarak gösterimi Şekil 4'te verilmiştir.

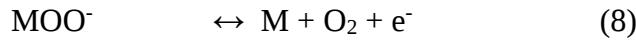
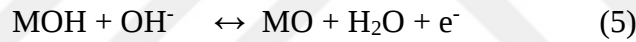


Şekil 4. Suyun elektrolizi

OER, birçok yenilenebilir enerji depolama ve dönüştürme tekniğinin temel bir reaksiyonudur (Liu vd., 2018). Endüstriyel elektrokimyasal süreçlerin geliştirilebilmesi için suyun yükseltgenmesi ile O₂ eldesi basamağında kullanılacak etkili ve düşük maliyetli katalizörlere ihtiyaç vardır (Han vd., 2020). Bu nedenle,

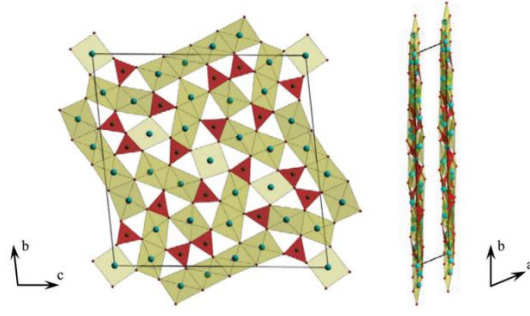
yüksek verimlilikte suyun ayrıştırılmasında temel belirleyici faktör daha düşük aşırı potansiyelde suyu yükseltgeyebilecek, bol bulunan, kararlı ve yüksek aktiviteye sahip katalizörlerin araştırılması ve literatüre kazandırılmasıdır. Yapılan çalışmaların büyük bir kısmı, iridyum ve rutenyum gibi pahalı ve nadir bulunan metal oksit yapıları (IrO_2 ve RuO_2) üzerine odaklanmaktadır. Ancak bu yapıların tercih edilmesi, büyük ölçekli uygulamalar için zorluk oluşturmaktadır. Bunun yerine ucuz ve kolay bulunabilen geçiş metali içeren malzemeler, bazı geçiş metali oksitleri, sülfidler, fosfitler, fosfatlar, borürler, boratlar gibi yapılar bu alanda kullanılmak üzere araştırılmaktadır (Cui vd., 2020).

Su moleküllerinin veya hidroksil gruplarının dört elektron transferiyle oksijene yükseltgendiği elektrokimyasal su ayrıştırma işleminin anodunda gerçekleşen yarı tepkime, OER olarak bilinir Alkali çözeltilerde yaygın olarak bilinen OER mekanizması aşağıdaki gibidir (Eşitlik 4-8). Mekanizmalarda yer alan M aktif bölgeleri simgelemektedir ve önemli bir rol oynamaktadır (Shinagawa vd., 2015).



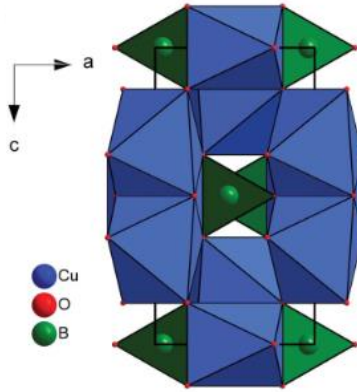
1.3. Literatür Özeti

Geçiş metallerini içeren borat bileşiklerini manyetik ve katalitik özelliklere sahip olduğundan dolayı endüstriyel alanda birçok uygulamada kullanılmaktadır (Tekin, 2007). Parzych vd., tarafından yapılan bir çalışmada katı hal yöntemiyle kristal yapıları $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ sentezlenmiştir (Şekil 5). Bunun için uygun stokiometrik oranlarda CuO ve H_3BO_3 karıştırılıp, pellet haline getirilip 900°C ayarlı fırına alınmıştır. 24 saat sonunda fırından alınıp, soğutulup tekrar pellet haline getirilmiştir ve 24 saat daha fırında bekletilmiştir. Elde edilen yeşil tozun karakterizasyonu için XRD, XPS yöntemleri ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Elektrokimyasal yöntem olarak dönüşümlü voltametri kullanılmıştır. Sentezlenen bu maddenin lityum iyon pillerinde elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır (Parzych vd., 2011).



Şekil 5. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 'nın kristal yapısı
Kaynak. Parzych vd., 2011

Liu vd., tarafından katı hal yöntemiyle iki adet bakır borat bileşiği (CuB_2O_4 ve $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$) sentezlenmiş, bunların fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Görünür ışıığa cevap veren bakır borat fotokatalizörleri, suyun yükseltgenmesi alanında kullanılmıştır (Liu vd., 2013). Zhang vd., katı hal yöntemiyle bakır (II) borat tek kristali üretmiştir (Şekil 6). Bunun için $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve CuO karıştırılarak pellet haline getirilmiş, 1000°C 'lik fırında 20 saat reaksiyona girmeleri sağlanmıştır. Sentezlenen bu mavi renkli $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$, XRD yöntemiyle karakterize edilmiştir (Zhang vd., 2017).



Şekil 6. Mavi renkli $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ tek kristalinin üç boyutlu olarak görüntüsü
Kaynak. Zhang vd., 2017

Kavcı tarafından yapılan çalışmada, termal yöntem (katı hal yöntemi) ve hidrotermal ultrasonik yöntem ile farklı ham maddeler kullanılarak bakır borat sentezi gerçekleştirilmiştir. Bor kaynağı olarak boraks, bor oksit, borik asit, tinkalkonit ve bakır kaynağı olarak bakır (II) sülfat ve bakır (II) oksit kullanılarak, CuB_2O_4 ve CuB_3O_4 elde edilmiştir (Kavcı, 2016).

Esen tarafından yapılan çalışmada, bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3) ve boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), bakır kaynağı olarak da bakır (II) nitrat trihidratın ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) sulu çözeltileri kullanılarak çöktürme yöntemi ile bakır borat sentezlenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde bakır borat oluşumu üzerine çözelti pH'ı, B_2O_3/Cu mol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkileri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel bulgulara göre bakır borat üretimi için en uygun koşullar, pH'ın, B_2O_3/Cu mol oranının ve reaksiyon sıcaklığının sırasıyla 8, 1,5/1 ve $65\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu bildirilmiştir (Esen, 2019).

Kıpçak vd., tarafından hidrotermal yöntemle CuB_2O_4 bileşiği sentezlenmiştir. Bunun için $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, NaOH ve H_3BO_3 maddeleri kullanılmıştır. Sentez koşullarında reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon oluşma süresinin sırasıyla $40\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ ve 15-240 dakika aralıklarında olduğu bildirilmiştir. Sentezlenen bakır borat bileşiği, XRD, FT-IR, SEM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir (Kıpçak vd., 2015).

1.3.1. Suyun Yükseltgenmesi Alanında Metal Boratlarla Yapılan Çalışmalar

Geçiş metal boratlar, yüksek dayanıklılık ve yüksek ısı direnci gibi avantajlı özelliklerinden dolayı suyun elektrokimyasal ayrıştırılması alanında elektrokatalizör olarak metal oksit yapılara alternatif gösterilmektedir.

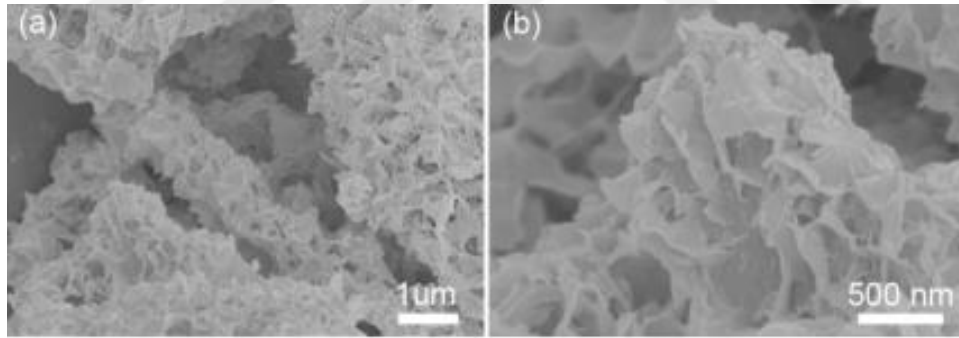
Dinca vd., indiyum kalay oksit üzerine nikel borat kaplayarak sentezledikleri Ni-B_i/ITO elektrokatalizörün bu alanda kullanmışlardır. pH 9,2 bazik elektrolit ortamında OER için 1 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 425 mV aşırı potansiyel gerekmiştir (Dinca vd., 2010).

Metal iyonları içeren potasyum borat (K-B_i) elektrolit çözeltisinde metal boratlar elektron biriktirilmesiyle hazırlanırken, film benzeri yapı oluşması zaman alır ve korozyon gerçekleşir. Metal borür elektrokatalizörleri hazırlanırken ise sıvı faz indirgeme yoluyla büyük parçacık oluşumuna ve düşük yüzey alanına neden olur. Bu nedenle OER katalizörü olarak metal borat ve metal borür hibrit yapılar üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır (Cui vd., 2020). Han vd., bu alanda etkili nikel-demir borür (Ni-Fe-B) ve nikel-demir borat (Ni-Fe-B_i) hibrit elektrokatalizör geliştirmişlerdir. Geliştirilen bu Ni-Fe-B@Ni-Fe-B_i hibrit katalizörü 1 M KOH çözeltisinde 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 237 mV'luk bir aşırı potansiyel

sergilemiştir. Tafel eğimi ise $57,65 \text{ mV.dec}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir. Ayrıca bu çalışmada amorf yapıdaki Ni-Fe-Bi tabakasının OER sürecinde kararlılığının iyi olduğu görülmüştür (Han vd., 2020).

Surendranath vd., tarafından FTO elektrot üzerinde kobalt borat (Co-Bi) ve nikel borat (Ni-Bi) katalizörlerinin elektrokatalitik mekanizmaları üzerine araştırma yapılmıştır. 0,1 M K-Bi (pH 9,2) elektrolit ortamında kobalt boratın Tafel eğiminin (52 mV.dec^{-1}) nikel boratından (30 mV.dec^{-1}) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebini nikel borat katalizörü için denge mekanizmasında hız sınırlayıcı adımından önce iki elektron içermesi, kobalt borat için ise tek bir elektron içermesi olarak açıklamışlardır (Surendranath vd., 2012).

Liu vd., oda sıcaklığında aşamalı $\text{Co-Bi/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ hibrit katalizörünü sentezlemişlerdir (Şekil 7). Sentezledikleri bu hibrit yapı 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 250 mV'luk bir aşırı potansiyel sergilemiştir. Tafel eğimi 53 mV.dec^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu aşamalı yapıda kobalt borat ve titanyum karbür arasındaki güçlü etkileşimin, hızlı elektron transferi sağladığını belirtmişlerdir (Liu vd., 2018).



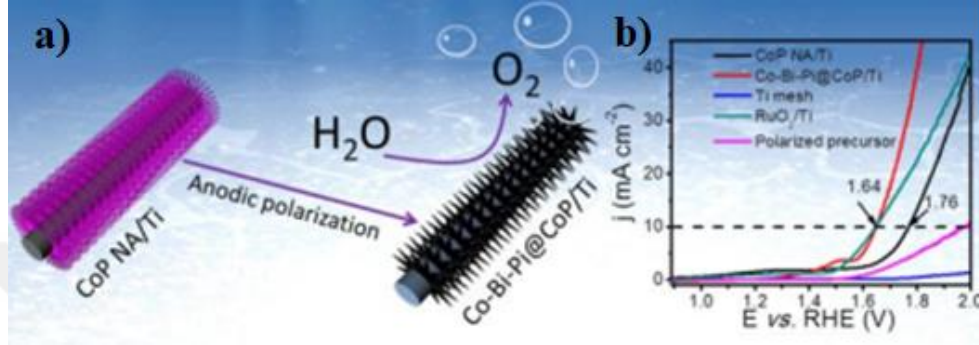
Şekil 7. $\text{Co-Bi/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ hibrit elektrokatalizörünün kararlılık testinden sonra alınan iki farklı büyütmedeki SEM görüntüleri

Kaynak. Liu vd., 2018

Ren vd., gözenekli (kafes) titanyum elektrot üzerinde CoS_2 nanotel ile ($\text{CoSe}_2 \text{ NA/Ti}$) 0,1 M K-Bi çözeltisinde elektrokimyasal olarak kobalt borat nanotel (Co-Bi NA/Ti) elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu üç boyutlu (3D) elektrokatalizör ile 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için 420 mV'luk bir aşırı potansiyel gerekmiştir. Bu katalizörün Tafel eğimi ise 195 mV.dec^{-1} olarak hesaplanmıştır (Ren vd., 2017).

Elektrokatalizörün iki anyonik gruptan (borat ve fosfat) oluştuğu çalışmalar da bulunmaktadır. Bu yapılarda her iki grubun dezavantajlarının en aza düşürülmesi,

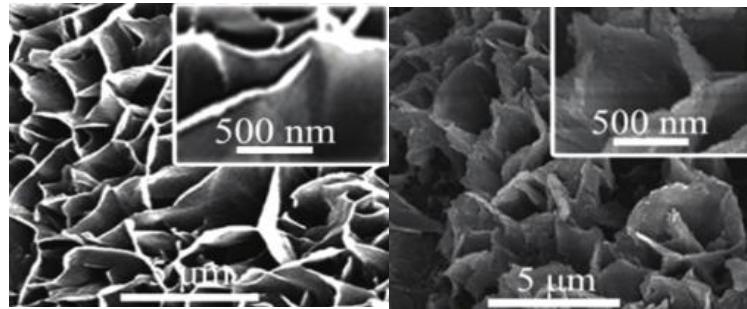
avantajlarının ise birleştirilmesi amaçlanır (Enez, 2022). Cui vd., CoP'ın oksidatif polarizasyonu ile gözenekli (kafes) titanyum elektrot üzerinde 3D bir kobalt borat fosfat (Co-Bi-Pi@CoP) katalizörü elde etmişlerdir (Şekil 8). Elde edilen Co-Bi-Pi@CoP katalizörü ile 0,1 M KBi çözeltisinde 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna 410 mV aşırı potansiyelde ulaşılmıştır (Cui vd., 2017).



Şekil 8. a) Nanotel yapıları CoP'ın oksidatif polarizasyonu ile Co-Bi-Pi@CoP katalizörünün elde edilmesi ve nötrallara yakın ortamda güçlü bir OER katalizörü gibi davranması b) Gözenekli (kafes) Titanyum elektrot, RuO₂/Ti, CoP NA/Ti, Co-Bi-Pi@CoP/Ti elektrotları ile 1 mV.s⁻¹ tarama hızında alınan doğrusal taramalı voltamogramlar

Kaynak. Cui vd., 2017

Ma vd., Ni₂P'ın oksidatif polarizasyonu ile CC elektrot üzerinde, 3D nikel borat fosfat (Ni-Bi-Pi/CC) katalizörü elde etmişlerdir (Şekil 9). Elde ettikleri bu hibrit katalizör ile 0,1 M K-Bi çözeltisinde 440 mV aşırı potansiyelde 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmışlardır (Ma vd., 2017).



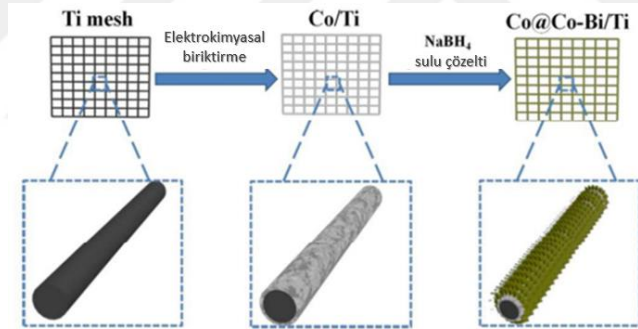
Şekil 9. Ni₂P/CC ve Ni-Bi-Pi/CC elektrotlarının SEM görüntüleri

Kaynak. Ma vd., 2017

Wang vd., CC elektrot üzerinde nano tabaka dizisi olarak demir fosfat borat (Fe-Pi-Bi/CC) katalizörünü elde etmişlerdir. Elde edilen bu elektrot ile 0,1 M K-Bi

çözeltisinde 434 mV aşırı potansiyelde 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Elektrolit çözeltisinin (K-Bi) derişimi arttırılıp 0,5 M yapıldığında ise aynı akım yoğunluğuna 383 mV aşırı potansiyelde ulaşılmıştır. Elektrolit çözeltisinin konsantrasyonunun değiştirilmesi, katalizörün OER performansının artmasında önemli bir rol oynamıştır. Ayrıca Fe-Pi-Bi/CC katalizörünün kararlılığının iyi olduğu gözlemlenmiştir (Wang vd., 2017).

Xie vd., elektrokimyasal olarak kobalt biriktirilmiş gözenekli (kafes) titanyum elektrot üzerinde büyüyen amorf yapıda kobalt-borat nanotabakalı bir katalizör geliştirmişlerdir (Şekil 10). Alkali ortamda (1 M KOH) OER aktivitesi incelendiğinde 329 mV aşırı potansiyelde 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Co@Co-Bi/Ti katalizörünün Tafel eğimi ise 46 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu çekirdek-kabuk görünümlü 3D yapı, Co-Bi nanotabakasının büyük yüzey alanına sahip olması ve kobalt metalinin iyi bir iletkenlik göstermesinden dolayı yüksek aktivite gösterdiği bildirilmiştir (Xie vd., 2017).



Şekil 10. NaBH₄ ile reaksiyona sokularak kobalttan Co-Bi nanotabakası büyümesinin şematik gösterimi

Kaynak. Xie vd., 2017

Son yıllarda, karbon bazlı destekler üzerinde oluşturulan elektrokatalizörler, asidik, nötr ve alkali ortamlarda yüksek iletkenlikleri ve kararlılıkları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Katalizörlerin elektron transfer yeteneklerini arttırmak için kullanılan yaygın karbon materyallerinden üçü; CNT, CC ve grafendir (Meng vd., 2020).

Zeng vd., 3D grafen köpük üzerinde kobalt borat grafen (Co-Bi/GF) katalizörünü elde etmişlerdir (Zeng vd., 2015). Ge vd., nanoyapılı CoS₂'nin 0,1 M potasyum borat (K-Bi) çözeltisinde elektrokimyasal yükseltgenmesiyle nanoyapılı Co-Bi katalizörünü elde etmişlerdir. Elde ettikleri Co-Bi NA/CC katalizörü suyun

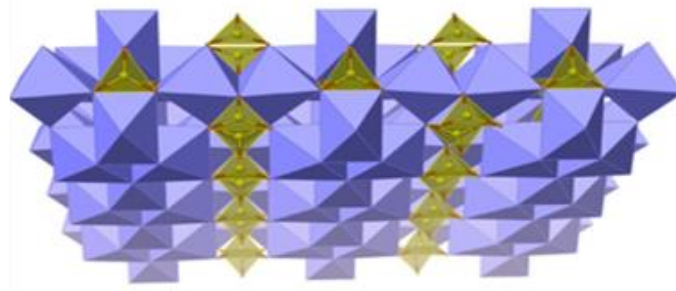
yükseltgenmesi alanında nötrale yakın koşullarda iyi bir performans göstermiştir. Bu çalışmayla suyun yükseltgenmesi alanında etkili ve yalnızca metal içermeyen elektrot elde edilmesinin yanı sıra elektrokimyasal olarak 3D katalizör elde edilmiştir. 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmak için ise 411 mV aşırı potansiyel gerekmiştir (Ge vd., 2017).

Chen vd., grafen üzerinde, oda sıcaklığında kimyasal olarak biriktirdiği amorf yapıdaki kobalt borat nanotabakalarını sentezlemişlerdir. Sentez için, Co²⁺ içeren çözelti ile grafen oksit (GO) karıştırılıp üzerine sodyum borohidrit (NaBH₄) çözeltisi ilave edilmiştir. Oluşan çözelti oda sıcaklığında 40 dakika karıştırılmış ve Co-B_i NS/G hibrit katalizörü elde edilmiştir. Bu katalizörün GCE üzerinde, 1 M KOH çözeltisinde OER performansı incelenmiştir. 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşabilmek için gerekli aşırı potansiyel 290 mV olarak bulunmuş, Tafel eğimi 53 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca karşılaştırma amacıyla Co-B_i katalizörü sentezlenmiş, yine aynı koşullarda OER performansı incelenmiştir. Hibrit olmayan bu katalizör ise 345 mV aşırı potansiyel sergilemiştir (10 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda). Tafel eğimi de 72 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Co-B_i NS/G hibrit katalizörünün OER performansının iyi olmasının nedeni, 2D katalizörün yüzey alanının fazla olması sonucu daha fazla aktif bölgeler içermesi ve grafen nanotabakalarının elektron transferini hızlandırması olarak gösterilmiştir (Chen vd., 2016).

Enez vd., tarafından, katı hal yöntemi ile kotoite yapılı Co₂NiB₂O₆ sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kotoite yapılı metal borat CC elektrot üzerine modifiye edilerek suyun yükseltgenmesi alanında incelemeler yapılmıştır. Co₂NiB₂O₆/CC, 1 M KOH elektrolit çözeltisinde 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 445 mV aşırı potansiyel sergilemiştir ve Tafel eğimi 146 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Co₂NiB₂O₆ katalizörünün hibrit türü olan Co₂NiB₂O₆_CNT katalizörü sentezlenmiştir. Co₂NiB₂O₆_CNT/CC ise aynı şartlarda 355 mV'luk bir aşırı potansiyel sergilemiştir. Tafel eğimi de 131 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Çok duvarlı karbon nanotüpün yapının katalitik aktivitesini arttırdığı gözlemlenmiştir (Enez vd., 2023).

Turhan vd., tarafından katı hal yöntemi ile kristal yapılı Co₃(BO₃)₂ ve çok-duvarlı karbon nanotüp ile hibrit türü Co₃(BO₃)₂_CNT sentezlenmiştir (Şekil 11). Bu katalizörlerin FTO elektrot üzerinde, 1 M KNO₃ içeren fosfat tampon çözeltisinde (pH

7) OER performansları incelenmiştir. $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2\text{-CNT/FTO}$ ile 1 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için 303 mV aşırı potansiyel, 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için ise 487 mV aşırı potansiyel gerekmiştir. Yapıya CNT eklenmesi ile OER sırasında daha hızlı yük transferi sağlanmıştır. Ayrıca Tafel eğiminde bir azalış söz konusu olmuştur (Turhan vd., 2018).



Şekil 11. Sentezlenen $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ katalizörünün kristal yapısı
Kaynak. Turhan vd., 2018

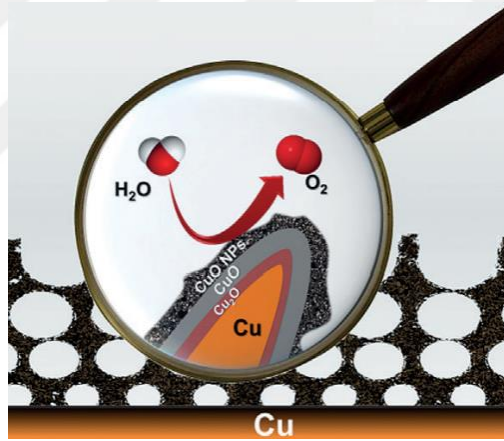
1.3.2. Bakır Esaslı Elektrokatalizörler

Bakır esaslı materyaller düşük maliyet, düşük toksisite, elektriği iyi iletmesi, diğer metallerle karşılaştırıldığında (Fe, Ni) aşınmaya karşı dirençli olması gibi özelliklerinden dolayı suyun yükseltgenmesi alanında elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. OER için yüksek aktivite ve kararlılık gösteren bu materyaller umut verici olmuştur (Zhou vd., 2019). Bu alanda Deng vd., parlatılmış bir bakır disk üzerine galvanostatik elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle CuO/Cu filmi hazırlamışlardır. CuO/Cu elektrokatalizörü ile 0,1 M KOH çözeltisinde 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için 417 mV'luk bir aşırı potansiyel gerekmiştir. Bu bakır esaslı elektrokatalizörün Tafel eğimi ise 60 mV.dec^{-1} olarak hesaplanmıştır. Elektrokatalizörün kararlılık testi için en az 30 dakika alınan kronoamperometri eğrisinde önemli bir değişiklik olmadığı bildirilmiştir (Deng vd., 2016).

Bakır (II) oksit (CuO) nanoparçacıkları ve nanokompozitleri, benzersiz özelliklerinden dolayı çevre ve enerji alanının birçok uygulamasında dünya çapında dikkat çekmiştir. Bakır (II) oksitin çeşitli sentez yolları bulunmaktadır. Ancak son zamanlarda yeşil sentez teknikleri kapsamlı bir şekilde incelenmektedir (Mishra vd., 2020). Yapılan bir çalışmada $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ kompozit elektrodu doğrudan nikel köpük üzerinde sentezlenerek alkali ortamda OER katalizörü olarak incelenmiştir. Sentez için sol-jel ile hidrotermal metot birlikte kullanılmış ve polimerizasyon

maddesi olarak keten tohumu yağı kullanılmıştır. Bu yeşil sentez tekniğiyle geliştirilen elektrot ile 1 M KOH çözeltisinde 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için 289 mV aşırı potansiyel gerekmiştir. Elde edilen katalizörün Tafel eğimi 71 mV.cm^{-1} olarak hesaplanmış ve bu doğrudan iletken substrat üzerinde elde edilen elektrokatalizörler arasında yeşil kimyayı da içeren bir çalışma olarak literatüre geçmiştir (Silva vd., 2023).

Huan vd., suyun yükseltgenmesi alanında kullanılmak üzere nanoyapılı dentritik Cu/Cu₂O/CuO elektrokatalizör geliştirmişlerdir (Şekil 12). Bu elektrokatalizör ile 1 M NaOH çözeltisinde 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için 290 mV aşırı potansiyel gerekmiştir. Tafel eğimi ise 64 mV.dec^{-1} olarak hesaplanmıştır. Dentritik desteğin yüzeyindeki yoğun bakır (I) oksit ve bakır (II) oksit tabakası, bazal bakır alt tabakanın aşınmasını önleyerek malzemenin iyi ve kararlı iletkenliğini sağlamıştır (Huan vd., 2017).

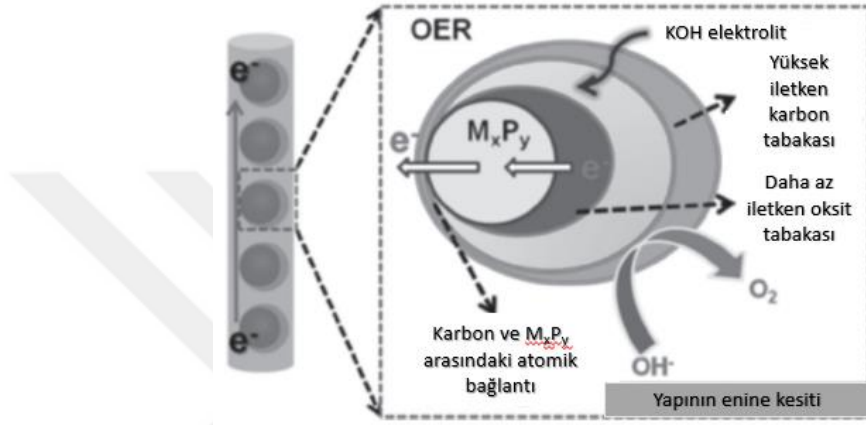


Şekil 12. Bakır köpük üzerinde oluşturulan Cu/Cu₂O/CuO elektrokatalizörü
Kaynak. Huan vd., 2017

Bir diğer çalışmada Xu vd., alkali ortamda OER için yüksek performanslı 3D Cu₂O-Cu hibrit elektrokatalizör geliştirmişlerdir. Bu elektrokatalizörün 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda, yaklaşık 50 saatlik kronopotansiyometrik ölçümü sonucunda kararlı olduğu anlaşılmıştır. Bu katalizör ile 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için 250 mV aşırı potansiyel gerekmiş ve Tafel eğimi $67,52 \text{ mV.dec}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Xu vd., 2017).

Bai vd., alkali ortamda karbon tabakası üzerinde Cu₃P katalizörünün OER performansını incelemişlerdir (Şekil 13). Bu katalizör ile 10 mA.cm^{-1} akım

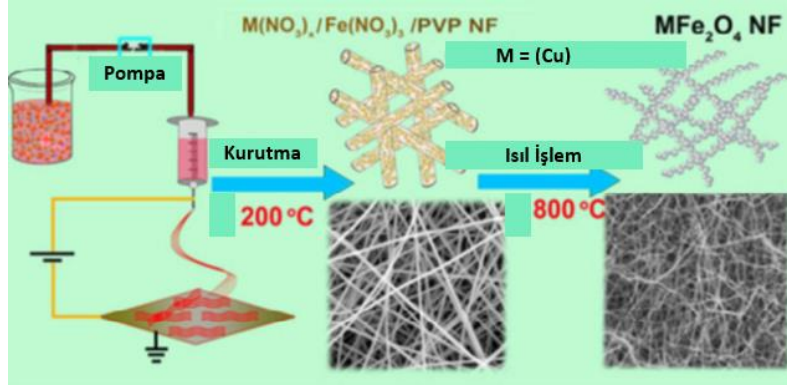
yoğunluğuna ulaşmak için 320 mV aşırı potansiyel gerekmiştir. Tafel eğimi 51 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanan Cu₃P/C elektrokatalizörün kararlılık testi de iyi bir sonuç vermiştir. Elektrokatalizörün kararlılığının iyi olmasının nedeninin, metal fosfat nanoparçacıkları ile grafitleştirilmiş karbon tabakası arasındaki atomik temastan olduğu ve bu temasın, elektrokataliz boyunca gerçekleşen elektron transferi için önemli rol oynadığı belirtilmiştir (Bai vd., 2017).



Şekil 13. M_xP_y/C yapısının enine görüntüsü
Kaynak. Bai vd., 2017

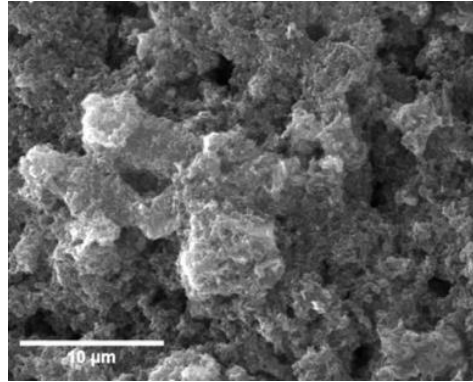
Chauhan vd., hidrotermal metotla nanoyapılı CuCo₂S₄ katalizörünü sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu elektrokatalizörün GCE üzerinde 1 M KOH çözeltisinde OER performansı incelenmiştir. Elektrokatalizör ile 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmak için 310 mV aşırı potansiyel gerekmiştir. Tafel eğimi ise 86 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Chauhan vd., 2017).

Li vd., üç boyutlu nanofiber yapılı CuFe₂O₄ katalizörü geliştirmişlerdir (Şekil 14). GC modifiye elektrot ile 0,1 M KOH çözeltisinde OER performansı incelenen elektrokatalizörün 5 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşması için gerekli aşırı potansiyel 450 mV olarak bulunmuştur. Tafel eğimi ise 93,97 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu nanofiber yapılı filmin içinde ve yüzeyinde birkaç düzine mikrometreye kadar uzunluklar (ortalama 150 nm boyutlu) ile bol miktarda mikro/mezo/makro gözenekler mevcuttur. Böyle yapılara hiyerarşik gözenekli yapılar denilmektedir. Elde edilen elektrokatalizörün OER performansının başarılı olmasının nedeni olarak hiyerarşik yapıda olması ve yüzey alanının fazla olması (60,9 m².g⁻¹) gösterilmiştir (Li vd., 2015).



Şekil 14. Nanofiber CuFe_2O_4 'ın hazırlanma prosedürünün şematik gösterimi
Kaynak. Li vd., 2015

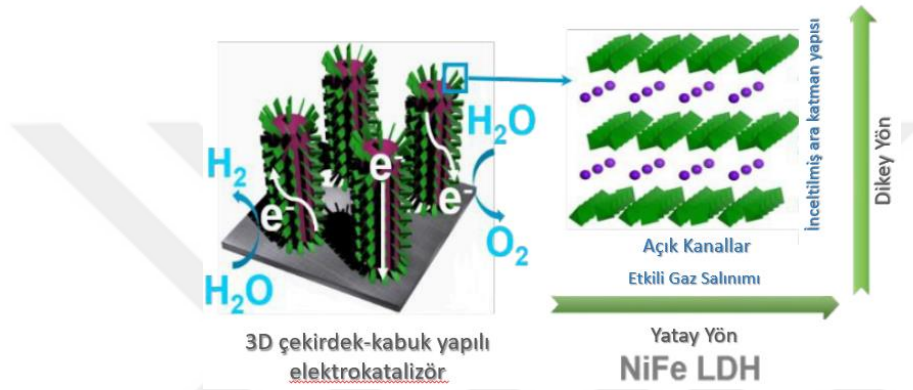
Bikkarolla ve Papakonstantinou, CuCo_2O_4 nanopartiküllerinden oluşan kompozit bir materyal elde etmişlerdir (Şekil 15). Bu materyalin azot katkı indirgenmiş grafen oksit üzerinde 1 M KOH, 0,1 M KOH ve 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde OER performansına bakılmıştır. $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{NrGO}$ katalizörünün 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için sergilediği aşırı potansiyel değerleri, bu çözeltilerde sırasıyla 360 mV, 410 mV ve 1150 mV olarak bulunmuştur (Bikkarolla ve Papakonstantinou, 2015).



Şekil 15. $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{NrGO}$ elektrokatalizörünün SEM görüntüsü
Kaynak. Bikkarolla ve Papakonstantinou, 2015

Yu vd., suyun yükseltgenmesi alanında bakır nanotel kabuklarıyla NiFe katmanlı, çift hidroksit nanotabakalı (LDH) katalizör sentezlemişlerdir (Şekil 16). Sentezlenen Cu@NiFe/LDH in 1 M KOH çözeltisinde OER aktivitesi incelenmiştir. Karşılaştırma amacıyla aynı alkali elektrolit çözeltisinde NiFe/LDH ve Cu köpük üzerinde ticari IrO_2 in de aktivitelere bakılmıştır. Polarizasyon eğrileri

incelendiğinde 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için Cu@NiFe/LDH, NiFe/LDH, ticari IrO_2 in sırasıyla 199 mV, 233 mV ve 219 mV aşırı potansiyel sergiledikleri görülmüştür. Tafel eğimleri sırasıyla $27,8 \text{ mV.dec}^{-1}$, $66,7 \text{ mV.dec}^{-1}$ ve $89,7 \text{ mV.dec}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında Cu@NiFe/LDH in daha yüksek bir aktivite gösterdiği görülmüştür. Gösterdiği yüksek aktivitenin nedeni olarak hiyerarşik 3D nanoyapılı katalizörün büyük yüzey alanı, hızlı elektron transferi, etkili gaz salınımı için açık kanalları gösterilmiştir (Yu vd., 2017).



Şekil 16. Cu nanotelleri üzerinde büyütülen birkaç katmanlı NiFe LDH nanotabakalarıyla üretilen 3D çekirdek-kabuk yapılı elektrokatalizörünün şematik gösterimi

Kaynak. Yu vd., 2017

Liu vd., alkali çözeltilerde aktif olan ve bakır içeren heterojen bir katalizör geliştirmişlerdir. Bazik çözeltide Cu-etilendiamin kompleksinden FTO elektrot üzerinde sentezlenen bu katalizörün OER performansı incelenmiştir (1 M KOH). Bu elektrokatalizör 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için 475 mV aşırı potansiyel sergilemiştir. Tafel eğimi ise yaklaşık 90 mV.dec^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uzun bir elektrolizden sonra alınan XRD ve XPS ölçümlerinin sonuçları, elektrokimyasal olarak sentezlenmiş CuO katalizörünün kararlı olduğunu göstermiştir (Liu vd., 2016).

Bir diğer çalışmada iki boyutlu CuO nanotabakalı katalizör sentezlenmiştir. CuO nanotabaka, 0,1 M CuSO_4 ve 1 M NH_4OH in karıştırılmış çözeltisi kullanılarak kimyasal banyo tekniği ile paslanmaz çelik üzerinde biriktirilerek oluşturulmuştur. Biriktirme esnasında pH 13 civarında tutulmuştur. Temizlenmiş bir paslanmaz çelik, çözeltiyi içeren banyonun içerisine daldırılmış ve 80°C 'de 6 saat bekletilmiştir. Bunun sonucunda heterojen bir reaksiyon meydana gelerek, çelik üzerinde CuO birikmiştir.

Burada CuO çekirdeklerinin termodinamik olarak yüksek en boy oranına sahip kararsız nanoip yapıları oluşturmak için bir araya geldiği ve ideal yapı taşları olarak hizmet ederek, nanotabakalar halinde kendiliğinden bir araya gelme eğilimi gösterdiği belirtilmiştir. Sentezledikleri bu elektrokatalizörün 1 M KOH ortamında OER performansına bakılmıştır. 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmak için 350 mV aşırı potansiyel sergilemiştir. Tafel eğimi ise 59 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elektrokatalizörün iyi bir aktivite göstermesinin nedeni olarak, yapının iki boyutlu olması ve termal işlemin sonucunda iyi hale getirilmiş elektronik özelliklerinin olması gösterilmiştir (Pawar vd., 2017).

Guo vd., hidrotermal metotla sentezledikleri CuCo₂O₄ katalizörün OER aktivitesini incelemişlerdir. Ayrıca yapıya farklı konsantrasyonlarda fosfor (P) ekleyerek aktivitenin nasıl değiştiğine bakılmıştır. Spinel yapıli katalizörlerden en iyi aktivite gösteren CuCo₂O₄-P_{0.5} olmuştur. 1 M KOH çözeltisinde 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmak için CuCo₂O₄/GCE ve CuCo₂O₄-P_{0.5}/GCE sırasıyla 423 mV ve 290 mV aşırı potansiyel göstermiştir. Tafel eğimleri ise 136 mV.dec⁻¹ ve 68 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada metalik olmayan element katkısının, spinel yapıli geçiş metali oksit katalizörünün OER performansını arttırdığı vurgulanmaktadır (Guo vd., 2021).

Başka bir çalışmada Aqueel Ahmed vd., tarafından Ni köpük üzerinde, tek adımlı bir hidrotermal yöntemle CuCo₂O₄ katalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen bu elektrokatalizör 1 M KOH çözeltisinde 20 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmak için yaklaşık 290 mV aşırı potansiyel sergilemiştir. Tafel eğimi ise 117 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Katalizörün iyi bir OER performansı sergilemesinin nedeni olarak mezo gözenekli nanotabakalı CuCo₂O₄ katalizörünün uygun 2D yapısı ve aktif yüzey alanının yüksek olması gösterilmiştir (Aqueel Ahmed vd., 2018).

Lee vd., azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NRG) üzerinde 1:1 oranında Cu ve Ni içeren bimetalik katalizör elde etmişlerdir. 1 M KOH çözeltisinde OER performansı incelenen çekirdek-kabuk konfigürasyonlu Cu-Ni(1:1)@NRG katalizörü, 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 310 mV aşırı potansiyel sergilemiştir. Bu katalizörün Tafel eğimi ise 63 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elektrokatalizörün iyi bir performans göstermesinin nedeni olarak; etkili çekirdek-kabuk konfigürasyonunda, iletken bakır çekirdek üzerindeki bol miktardaki Ni aktif bölge ve NRG substratı ile

Cu-Ni (1:1) bileşeninin oluşturduğu güçlü Ni^{2+} -N bağları gösterilmiştir (Lee vd., 2023).

Yukarıda özetlenen literatür çalışmasından da anlaşıldığı üzere metal oksit ve metal borat yapılarının OER için elektrokatalizör olarak kullanılabilirliği birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Yapılan literatür çalışması sonucunda bakır oksit, bakır ikili metal oksit yapıları ile kobalt borat ve kobalt ikili metal boratların bu alanda kullanılması ile ilgili çalışmalar mevcut iken bakır borat yapılarının OER için katalizör olarak kullanıldığı çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

1.4. Elektrokatalizörün OER Performans Parametreleri

Bir OER elektrokatalizörünün performansını değerlendirmek için birkaç önemli parametre vardır. Bunlar aşırı potansiyel, Tafel eğimi, devir sayısı (turnover frequency) (TOF), elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA) ve kararlılıktır (Chen, 2022). Bu terimler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Aşırı Potansiyel (η)

En önemli parametre olan aşırı potansiyel, belirli bir akım yoğunluğuna (genellikle 10 mA.cm^{-2}) ulaşmak için gerekli olan potansiyel ile OER için ulaşılan teorik potansiyel (1,23 V vs RHE) arasındaki farktır. Genel olarak, 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 400 mV'un altındaki düşük aşırı potansiyele sahip katalizör, iyi bir OER katalizörü olarak sayılmaktadır.

Aşırı potansiyel aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\eta = E_{\text{uygulanan}} - E^{\circ} \quad (9)$$

Tafel Eşitliği ve Tafel Eğimi

Elektrokatalizörün aktivitesini değerlendirmek için önemli olan parametrelerden bir diğeri Tafel eğimidir. Tafel eğimi aşağıda gösterilen tafel eşitliğinden hesaplanır. Tafel eşitliği;

$$\eta = a + b \log(j) \quad (10)$$

Bu eşitlikte, η : aşırı potansiyel, b : Tafel eğimi ve j : akım yoğunluğudur.

Tafel eşitliği akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğu için aşırı potansiyeli tanımlar ve elektrokatalitik sistemlerin değerlendirilmesi için büyük önem taşır. Tafel eğimi, genel tüm yarı-hücre reaksiyonunun hız belirleme adımı ve mekanizma ile ilgili bilgi elde etmek için sıklıkla kullanılır (Karkas vd., 2014).

Tafel eğimlerinin birbirlerine benzer olması, benzer OER mekanizmasını gösterir. Düşük Tafel eğimi, daha hızlı elektron transferine sahip olduğunu, yüksek Tafel eğimi ise daha yavaş elektron transferine sahip olduğunu gösterir. Düşük Tafel eğimine ve büyük akım yoğunluğuna sahip bir katalizör, iyi bir OER katalizörü olarak kabul edilir.

TOF ve ECSA

Elektrokimyasal olarak aktif yüzey bölgesi (aktif metal) başına saniyede oluşan mol oksijen miktarı TOF olarak adlandırılır. TOF elektrokatalizörlerin OER aktivitesinin karşılaştırılmasında kullanılır. TOF eşitliği;

$$TOF = j \times A / a \times F \times n \quad (11)$$

j: Akım yoğunluğu

A: Çalışma elektrodunun yüzey alanı

a: Katalizörün elektron sayısı

F: Faraday sabiti

n: Elektrot üzerinde biriken katalizörün mol sayısı

ECSA ise, yüzey aktif bölgelerinin toplam yüzey alanını gösterir. Elektrokimyasal aktif yüzey alanının (ECSA) yüksek olması katalizörlerin aktivitelerinin artmasında bir etkidir. ECSA, aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$ECSA = C_{dl}/C_s \quad (12)$$

Buradaki C_{dl} , çift tabaka kapasitans, C_s ise spesifik kapasitansı göstermektedir. Kullanılan yapıların C_s değerleri birbirleri ile aynı olduğundan C_{dl} değeri yüksek olan elektrotun ECSA'nın yüksek olması dolayısıyla daha yüksek aktiviteye sahip olması beklenir (Hu vd., 2018). Böylece C_{dl} yardımı ile ECSA hesabı yapılabilir.

Sonuç olarak yüksek TOF ve ECSA değerleri, elektrokatalizörün OER performansının iyi olduğunu gösterir.

Kararlılık

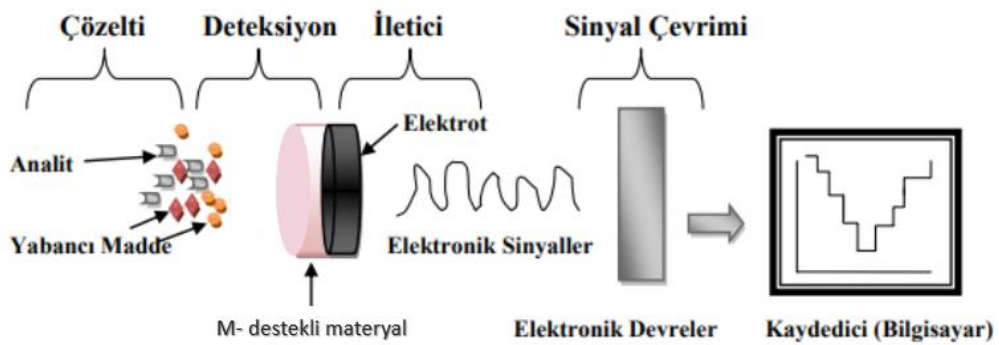
Katalizörün performansının değerlendirilebilmesinin önemli parametrelerinden bir diğeri kararlılıktır. Elektrokatalizörün kararlılığını ölçmek için genellikle iki yöntem kullanılır. Birinci yöntem uzun süreli alınan kronopotansiyometri veya kronoamperometri eğrileridir. İkinci yöntem ise uzun süreli elektroliz öncesi ve sonrası alınan LSV eğrilerinin karşılaştırılmasıdır. Kararlılık testinden sonra katalizörün akım yoğunluğu veya potansiyelinde bir değişiklik olmaması beklenir (Chen, 2022).

1.5. Sensörler

Sensörler genel olarak üç temel bileşenden oluşurlar bunlar; tanıyıcı bölüm, tanıyan ile tanınan arasındaki etkileşmeyi ölçülebilir sinyaline çeviren ‘çevirici bölüm’ ve elektronik bölümdür (Şekil 17). Tanıyan ile tanınan arasındaki etkileşmeyi elektrokimyasal ölçülebilir sinyallere çeviren sensörler elektrokimyasal sensörlerdir (Muti Erdem, 2010).

Elektrokimyasal sensörler küçük boyutlu, taşınabilir ve düşük maliyetli olduklarından pratik uygulamalar için tercih edilirler. Kullanımı kolay olup, ölçüm sırasında numuneye zarar vermezler. Bir elektrokimyasal sensör tersinir ve sürekli yanıt alma yeteneğinde olmalıdır.

Elektrokimyasal sensörlerde analizin başarılı olabilmesi, büyük ölçüde çalışma elektrodunun materyal seçimi ile ilgilidir. Son yıllarda elektrokimyasal sensörlerin çevirici kısımlarının, kolay bulunabilen ve az maliyetli Cu, Ni, Co, Fe gibi metalleri içeren materyallerle tasarımı üzerine araştırmalar yaygınlaşmaya başlamıştır.



Şekil 17. Bir elektrokimyasal sensör ve bileşenleri
Kaynak. Işıldak, 2013

Elektrokimyasal algılama yöntemleri genel olarak potansiyel ve akımda oluşan değişimlere dayanır. Bu elektrokimyasal sensörlerden elde edilen veriler, kablosuz sisteme dönüştürülüp, uzaktan, hızlı ve güvenilir şekilde erişilmesi sağlanabilir.

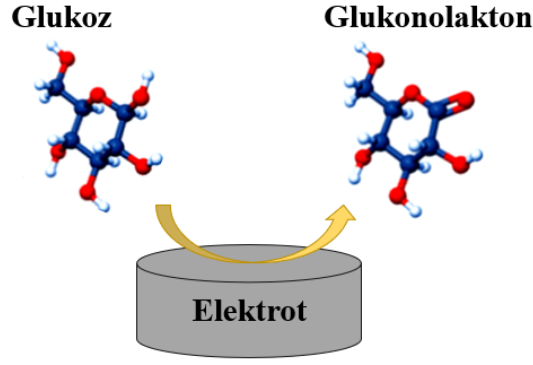
1.5.1. Glukoz Tayininin Önemi

Glukoz tayini yiyecek endüstrisinde, yaşam bilimlerinde (biyoloji, tıp, eczacılık, diş hekimliği, veterinerlik) ve tıbbi teşhiste oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Gıdalarda glukoz tayini insanların daha güvenli gıda tüketmelerine ve işletmelerin daha doğru üretim yapmalarına fayda sağlamaktadır. Glukoz vücut için önemli bir yere sahiptir. Belirlenen seviye üzerinde tüketilirse vücut üzerinde sağlıksız etkiler bırakır ve kalıcı, ciddi zararlar oluşturabilir.

Kan şekeri (glukoz) konsantrasyonu, kronik ve metabolik hastalık olan şeker hastalığı teşhisinin temelidir. Kandaki yükselen glukoz seviyeleri, kronik böbrek yetmezliği, inme, kardiyovasküler hastalıklar, göz retinası hasarı, ayak ülseri gibi birçok soruna yol açar. Bu nedenle erken tanı, anormal glukoz düzeylerinden kaynaklanan ve yaşamı tehdit eden komplikasyonları önlemek için çok önemlidir.

Son zamanlarda glukoz konsantrasyonu tespiti için (elektrokimyasal (Wu vd., 2017), kolorimetrik (Xue vd., 2021), piezoelektrik (Yu vd., 2013) ve termoelektrik (Tangutooru vd., 2012) sensörler vs.) farklı yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında elektrokimyasal tabanlı sensörler yaygın olarak kullanılır ancak bunların çoğu enzim içerir. Enzimle modifiye edilmiş elektrotlar karmaşık immobilizasyon prosedürleri, yüksek maliyet, kararsızlık ve düşük hassasiyet gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden glukoz oksidasyonu için enzimatik olmayan elektrokatalizörlerin ve aynı zamanda yüksek hassasiyet ve kararlılıkla sonuçlanan yeni elektrot materyallerinin geliştirilmesi çok önemlidir (Ahmad vd., 2021).

Elektrokatalizörlerle glukoz tayininde elektrot üzerinde, glukozun ($C_6H_{12}O_6$) glukonolaktone ($C_6H_{10}O_6$) yükseltgendiği görülür (Şekil 18).

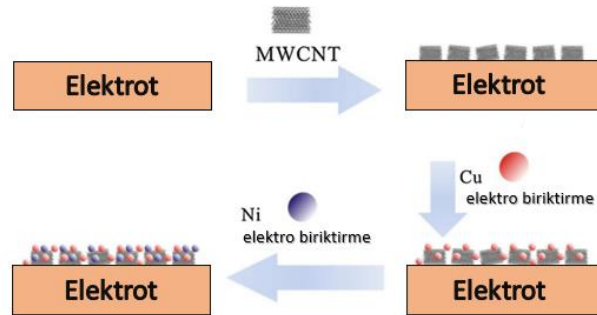


Şekil 18. Elektrot yüzeyinde glukozun glukonolaktone yükseltgenmesinin şematik gösterimi

1.5.1.2. Glukoz Tayini için Yapılan Sensör Çalışmaları

Chalil Oglou vd., FTO elektrot üzerinde basit bir elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle Prusya mavisi benzeri bir kobalt-demir modifiye elektrot hazırlamışlardır. Bu elektrot nötral koşullar altında (fosfat tamponunda) glukoz sensörü olarak kullanılmıştır. Yapılan deneylerde elektrodun 1,15 V çalışma potansiyelinde doğrusal çalışma aralığı 0,1-8,2 mM olarak, LOD ise 0,067 mM bulunmuştur (Chalil Oglou vd., 2021).

Sensör alanında, karbon nanotüp ve geçiş metali nanopartikülleri gibi nanomateriyaller üzerindeki araştırmalar oldukça yaygındır. Bununla ilgili olarak Lin vd., CNT ile modifiye edilmiş GCE üzerine, elektrokimyasal olarak bakır ve nikel nanopartikülleri biriktirmişlerdir (Şekil 19). Sentezledikleri bu hibrit elektrot (Cu-Ni-CNT/GCE) alkali ortamda (pH 13) glukozla karşı duyarlı davranmıştır. Yapılan amperometrik çalışmalarda 0,575 V çalışma potansiyelinde gözlenebilme sınırı 0,025 μ M olarak, doğrusal çalışma aralığı ise $2,8 \times 10^{-5}$ -0,8 mM olarak bulunmuştur (Lin vd., 2013).



Şekil 19. Cu-Ni-CNT/GCE hazırlanmasının şematik gösterimi
Kaynak. Lin vd., 2013

Kang vd., nasyon çöztisinde çözünmüş çok duvarlı karbon nanotüpü, GCE üzerine modifiye etmişlerdir. Bu modifiye elektrot üzerinde bakır nanokümeleri elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. Sentezledikleri enzimatik olmayan, amperometrik kompozit Cu-CNTs/GCE sensörü glukoz tayini için kullanılmıştır. Uygulama sonucunda enzimatik olmayan sensörün, alkali ortamda, glukozu karşı duyarlı ve seçici davrandığı görülmüştür. Bu olumlu davranışının nedeni, bakır nanokümelerinin gözenekli üç boyutlu yapısı ve bakır nanokümelerinin CNT ile birleşip, elektroaktif yüzey alanını artırması olarak gösterilmiştir. Glukozun belirlenmesi için 0,65 V çalışma potansiyelinde gözlenebilme sınırı $2,1 \times 10^{-7}$ M, doğrusal çalışma aralığı ise $7,0 \times 10^{-7}$ - $3,5 \times 10^{-3}$ M olarak bulunmuştur. Yapılan diğer deneyler sonucunda elektrodun kararlılığının iyi olduğu ve bazı kolay yükseltgenebilen biyogen aminlerle girişim yapmadığı bildirilmiştir (Kang vd., 2007).

Wu vd., karbon nanotüp (CNT)-sodyum polistiren sülfonat (PSS) kaplı camlı elektrot üzerine bakır nanoparçacıkları biriktirmişlerdir. Sentezlenen bu modifiye elektrodun (CNT-PSS-Cu/GCE) alkali ortamda, glukozu yanıt verip vermediği incelenmiştir. Bunun için amperometri yöntemi kullanılmıştır ve glukoz derişimi zamanla artırılarak, elektrodun glukozu tepkisi gözlemlenmiştir. CNT-PSS-Cu/GCE, 0,35 V çalışma potansiyelinde, glukozu en düşük 0,5 µM derişiminde yükseltmiştir. Bu elektrot için doğrusal çalışma aralığı ise 0,01-0,5 mM olarak bulunmuştur. Glukoz içeren (1 mM) çöztide, askorbik asit, dopamin ve ürik asit (0,1'er mM) ile girişim yapmadığı görülmüştür. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar, nanokompozit modifiye elektrotların, alkali ortamda glukozu iyi bir elektrokatalitik cevap verdiğini ortaya koymuştur (Wu vd., 2010).

Wu vd., CuO nanoparçacığı içeren FTO üzerinde, elektrokimyasal olarak nano-dentrit yapıda CuBi₂O₄ biriktirmişlerdir. Sentezledikleri bu nano CuBi₂O₄-CuO/FTO modifiye elektrodun glukoz için seçici olup olmadığı araştırılmıştır. Bunun sonucunda 0,55 V çalışma potansiyelinde gözlenebilme sınırı 0,7 µM olarak bulunmuştur (Wu vd., 2017).

Rafique vd., bakır köpük üzerinde bakır nanotelleri ve NiFe çift katmanlı hidroksit nanoparçacıkları (LDH) içeren 3D bir katalizör sentezlemişlerdir. Bu katalizör, 0,1 M KOH çöztisinde glukoz için elektrokimyasal sensör olarak incelenmiştir. Cu@NiFe LDH katalizörünün 0,4 V çalışma potansiyelinde

gözlenebilme sınırı 0,1 μ M, doğrusal çalışma aralığı ise 0,001-0,9 mM olarak bulunmuştur. Sensörün gösterdiği bu iyi elektrokatalitik performansın nedeni olarak bakırın iletkenliği ve üç boyutlu nanoyapının gözenekli yapısı gösterilmiştir (Rafique vd., 2022).

Karimi-Maleh vd., çok duvarlı karbon nanotüp ve paladyum-nikel nanoparçacıkları içeren modifiye elektrokimyasal sensör sentezlemiştir. Bu enzimatik olmayan Pd-Ni-CNT/GCE sensörü glukoz tayininde seçici bir performans sergilemiştir. Ayrıca 0,5 V çalışma potansiyelinde diğer türlerle girişim yapmamıştır ve glukozu en düşük 0,026 μ M derişimde tayin edebilmiştir. Glukoz tayini için doğrusal çalışma aralığı 0,01-1,4 mM olarak bulunmuştur (Karimi-Maleh vd., 2020).

Glukoz tayini için Qiana vd. tarafından yeni bir sensör geliştirilmiştir. Bunun için Cu elektrot üzerinde CuS nanotüpleri (CuS NTs) sentezlenmiştir. CuS NTs/Cu elektrodunun 0,45 V çalışma potansiyelinde gözlenebilme sınırı 0,45 nM, doğrusal çalışma aralığı ise 2,5-6 mM olarak bulunmuştur. Geri kazanım değerleri, serum numunelerini içeren çözeltilere, birbirinden bağımsız olarak 20, 40 ve 60 μ M glukoz eklenerek hesaplanmıştır ve sonuçlar % 98,5 ile % 107,0 aralığında çıkmıştır. Glukoz tespiti için, CuS nanotüplerinin basit ve etkili bir materyal olduğu söylenmiştir (Qiana vd., 2013).

Wang vd., tarafından CuO nanoçubukları sentezlenip, grafit elektrot üzerine modifiye edilmiştir. CuO/G elektrodunun glukoz için seçici olup olmadığı araştırılmıştır. Yapılan amperometrik çalışmalarda 0,6 V çalışma potansiyelindeki gözlenebilme sınırı 4 μ M olarak bulunmuştur. Doğrusal çalışma aralığı ise, oluşturulan kalibrasyon grafiğinden 0,004-8 mM olarak hesaplanmıştır (Wang vd., 2010).

Quoc Dung vd., ITO elektrot üzerinde CuO ve tek duvarlı karbon nanotüp içeren bir nanokompozit materyal sentezlemiştir. CuO-CNT/ITO ile glukozun gözlenebilme sınırı 50 nM olarak bulunmuştur. Doğrusal çalışma aralığı ise 0,05-1800 μ M olarak hesaplanmıştır. Bu kompozit sensör elektrodun iyi bir performans göstermesinin nedeni olarak nanotellerin oldukça gözenekli bir yapıya sahip olması ve karbon nanotüpün iletkenliği gösterilmiştir (Quoc Dung vd., 2013).

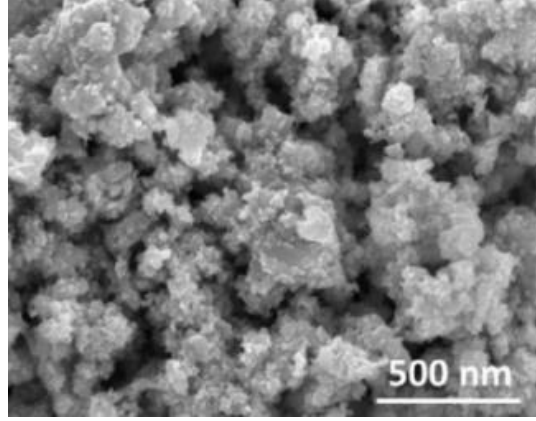
Jiang ve Zhang, tantal folyo üzerinde çok duvarlı CNT ve CuO biriktirmiştir. Bu nanokompozit elektrot ile glukoz tayini için sensör çalışması yapılmıştır. Çalışmalarda dönüşümlü voltametri ve amperometri metotları

kullanılmıştır. Alkali ortamda (0,1 M NaOH) 1 mM glukoz içeren çözeltide sadece CNT içeren elektrot ile alınan dönüşümlü voltammogramda, CuO-CNT içeren elektroda göre daha düşük bir anodik pik gözlenmiştir. CuO-CNT elektrot ile yapılan amperometri deneylerinde 0,4 V potansiyel uygulanmıştır ve tayin edilen en düşük glukoz derişimi 0,2 μ M olarak kaydedilmiştir. Doğrusal çalışma aralığı ise 4×10^{-4} -1,2 mM olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar, CuO-CNT elektrodunun glukoz tayininde sensör olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Jiang ve Zhang, 2010).

Deng vd., glukozun belirlenebilmesi için CC elektrot üzerinde, üç boyutlu, nanodizili ve amorf yapıda kobalt borat katalizörünü sentezlemişlerdir. Co-B₃/CC elektrodu, glukozu alkali ortamda ve 0,55 V çalışma potansiyelinde en düşük 0,042 μ M derişiminde tayin etmiştir. Doğrusal çalışma aralığı ise 1×10^{-4} -2,5 mM olarak gözlenmiştir (Deng vd., 2018).

Xu vd., mikrodalga ısıtma yöntemini kullanarak dimetilgliksim ile işlevleştirilmiş bakır nanoparçacıkları sentezlemişlerdir. Burada dimetilgliksim, bakır nanoparçacıklarının büyümelerini kontrol etmek için yüzeylerine hızla yapışır ve yapıda kabuk görevi görerek kolayca okside olmasını önler. Sentezlenen DMG-CuNPs materyali, GCE üzerine modifiye edilmiştir. Bu DMG-CuNPs sensörün 0,65 V çalışma potansiyelinde, gözlenebilme sınırı 5.0×10^{-7} M, doğrusal cevap aralığı ise 1.0×10^{-6} M- 5.0×10^{-3} M olarak bulunmuştur (Xu vd., 2006).

Singh vd., hidrotermal metotla sentezledikleri Cu₂Se maddesini CC elektrot üzerine modifiye etmişlerdir (Şekil 20). Bu modifiye Cu₂Se/CC elektrokatalizörünün, 0,1 M KOH çözeltisinde glukoz için seçici olup olmadığı incelenmiştir. Yapılan doğrusal taramalı voltametri deneyinde elektrokatalizörün, glukozu 0,35 V'da yükseltgediği gözlemlenmiştir. Amperometrik deneylerde uygulanan 0,35 V çalışma potansiyelinde, gözlenebilme sınırı 0,26 μ M olarak bulunmuştur. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden iki ayrı doğrusal çalışma aralığı bulunmuştur. İlk aralık 0,25 μ M-40 μ M, diğer bulunan doğrusal aralık ise 0,08 mM-8 mM'dır (Singh vd., 2021).



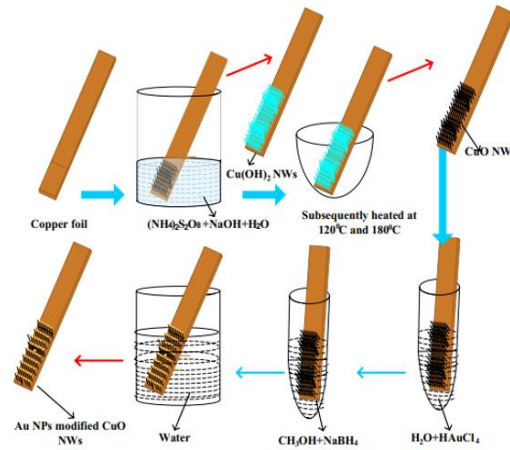
Şekil 20. Hidrotermal metotla sentezlenen Cu₂Se'in SEM görüntüsü

Kaynak. (Singh vd., 2021)

Başka bir çalışmada Luo vd., titanyum levha üzerinde CuO-TiO₂ biriktirmişlerdir. Bu elektrot ile 0,1 M NaOH çözeltisinde glukoz tayini için sensör çalışması yapılmıştır. Kronoamperometri deneylerinde 0,5 V çalışma potansiyelinde gözlenebilme sınırı 1 µM olarak gözlenmiştir. Askorbik asit, laktoz, süktroz, fruktoz ve dopamin gibi glukoz ile girişim yapabilecek maddeler varlığında gerçekleştirilen amperometri deneyinde, bu maddeler herhangi bir girişim göstermemiştir (Luo vd., 2011).

Zhuang vd., tarafından Cu elektrot üzerine nanotel yapıda CuO modifiye edilmiştir. Elde edilen bu modifiye elektrodun alkali ortamda (0,1 M NaOH) glukozla cevap verip vermediğine bakılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 0,3 V çalışma potansiyelinde gözlenebilme sınırı 0,049 µM, doğrusal çalışma aralığı ise 4×10^{-4} mM-2 mM olarak bulunmuştur (Zhuang vd., 2008).

Mishra vd., bakır folyo üzerinde modifiye edilmiş CuO nanotel ve Au nanopartikülleri içeren enzimatik olmayan bir sensör tasarlamışlardır (Şekil 21). Tasarlanan bu sensör elektrot ile iki farklı pH da (14 ve 13,5) glukoz tayini yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda 0,55 V çalışma potansiyelinde sensörün gözlenebilme sınırı 0,3 µM olarak bulunmuştur. Elde edilen kalibrasyon grafiklerinden birer doğrusal çalışma aralığı saptanmıştır. Bu değerler pH 14 için 0,001-44,36 mM, pH 13,5 için 0,001-31,06 mM olarak bulunmuştur (Mishra vd., 2020).



Şekil 21. CuO-Au/Cu katalizörünün üretiminin şematik gösterimi
Kaynak. Mishra vd., 2020

Ibupoto vd., hidrotermal metotla nanoyapılı CuO sentezlemiş ve GCE üzerinde biriktirmiştir. Sentezledikleri bu elektrodun 0,1 M NaOH elektrolit çözeltisinde glukozu yanıt verip vermediğine bakılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 0,5 V çalışma potansiyelinde, gözlenebilme sınırı 1×10^{-4} mM olarak, doğrusal çalışma aralığı ise 0,5– 10 mM olarak bulunmuştur (Ibupoto vd., 2013).

Glukoz tayini için enzim içermeyen metal-bazlı elektrot malzemeler üzerine yapılan literatür çalışmasında, metal oksit ve metal nanopartikül çalışmalarına odaklanıldığı görülmektedir. Bununla birlikte bakır borat yapılarının glukoz tayininde kullanılmasına ait bir çalışmaya rastlanmamıştır.

1.5.2. Sensörün Performans Parametreleri

Elektrokimyasal sensörün iyi bir performans sergileyebilmesi için sahip olması gereken bazı önemli parametreler vardır. Bu parametreler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Kalibrasyon ve duyarlılık

Analit derişimindeki bir birimlik değişim için sensör cevabının zamanla değişimi duyarlılık olarak bilinir. Bir sensörün duyarlılığını belirleyebilmek için analizi yapılacak maddenin derişimi bilinen standart çözeltiilerinden, farklı derişimlerdeki ölçümleri alınıp kalibrasyon grafiğı çizilir ve kalibrasyon grafiğinin eğiminden kolayca hesaplanır. İdeal bir sensörün duyarlılığı ömrü boyunca sabit olmalıdır (Tunca, 2020).

Kararlılık ve ömür

Bir sensörün ömrünü kararlılığı belirler. Kararlılık ise belli bir süre içerisinde yapılan farklı ölçümlerle, sensörün duyarlılığı ve kalibrasyon aralığındaki değişimi belirten kalite ölçөгüdür. Aynı materyal ile çok sayıda ölçüm alınabiliyorsa, sensörün ömrü ve kararlılığı oldukça yüksektir (Tunca, 2020).

Tayin aralığı ve gözlenebilme sınırı

Sensörün algılayabileceğı en düşük analit derişimi, gözlenebilme sınırı olarak ifade edilir. Doğrusal tayin aralığı ise, tayin sınırından başlayarak farklı derişimlerde alınan ölçümlerle çizilen kalibrasyon grafiğindeki derişime karşı sensör cevabının doğrusallık gösterdiği alandır. Doğrusal tayin aralığı ve gözlenebilme sınırı pH, ortamın sıcaklığı, çalışma potansiyeli ve girişim yapan türlerden doğrudan etkilenir (Tunca, 2020).

Cevap Süresi

Analizi yapılacak maddenin sensör yüzeyine temas ettiği andan, cevabın dengeye geldiğı ana kadar geçen süreye cevap süresi denir. Sensörün cevap süresinin oldukça kısa olması istenir. Cevap süresi, elektron transferi ve kütle aktarımını etkileyen difüzyon olaylarının iyileştirilmesiyle daha kısa hale getirilebilir (Tunca, 2020).

Seçicilik

Sensörün iyi bir performans sergileyebilmesi için önemli olan parametrelerden bir diğeri seçicilik özelliğidir. Sensörün ortamda bulunan analizi yapılacak maddenin dışındaki türlerden etkilenmemesi beklenir. Girişim yapan maddeler var ise elektrot performansını önemli ölçüde zayıflar, sensör doğru cevap veremez (Tunca, 2020).

Tekrarlanabilirlik

Hazırlanan bir sensör ile elde edilen duyarlılıkların birbiri ile uyumlu olmasını ifade eden parametreye tekrarlanabilirlik denir. Doğru ve güvenilir bir analiz için sensörün tekrarlanabilir özellikte olması gerekir (Aydoğdu, 2011).

Basitlik ve Ucuzluk

Bir elektrokimyasal sensörün basit tasarımı, rahat kullanımı ve az maliyetli olması istenir. Mevcut karmaşık tasarımı ve pahalı elektrokimyasal sensörlerin, tasarımını basitleştirmek ve maliyeti mümkün olduğunca düşürebilmek amacıyla araştırmalar yapılmaktadır.

1.6. Elektrokimyasal Yöntemler

Tez çalışması boyunca kullanılan elektrokimyasal yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

1.6.1. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)

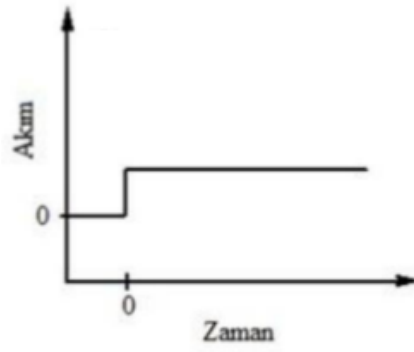
Elektrotlar arasına zamanla doğrusal artan ya da azalan potansiyel uygulanan bu voltametrik yöntemde V_1 başlangıç potansiyelinden V_2 bitiş potansiyel aralığı sabit hız ile değiştirilir. Değişim ile potansiyele karşı akım değeri ölçülür.

Yaygın olarak kullanılan doğrusal taramalı voltametri yönteminde elde edilen akım-potansiyel eğrileri, bileşiğin iyi bir su yükseltgeme katalizörü olup olmadığının değerlendirilmesine olanak sağlar (Enez, 2022).

1.6.2. Kronopotansiyometri (CP)

Çalışma elektrodundaki akımın belirli bir süre boyunca sabit bir seviyede tutulduğu galvanostatik yöntemdir. Kronopotansiyometri, kimyasal reaksiyonların mekanizmasını ve kinetiğini anlayabilmek için sıklıkla kullanılır.

Referans elektroda karşı çalışma elektrodunda potansiyel ölçümü yapılan yöntem, çalışma elektrodu ve karşı elektrotlar arasında uygulanan sabit akıma karşı yapılır. Uygulanan akım, tek veya birden fazla basamaktan meydana gelebilir. Bu yöntemde ölçümler, genellikle karıştırılmayan bir çözeltide gerçekleştirilir ve çalışma elektrot potansiyeli ile akımı, zamanın bir fonksiyonu olarak elde edilir (Şekil 22) (Enez, 2022).



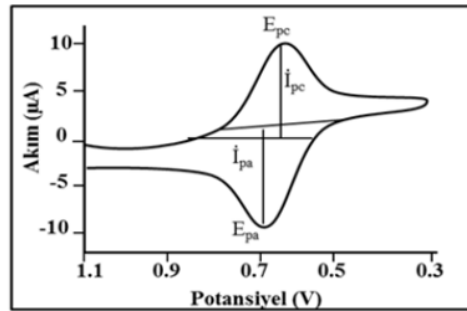
Şekil 22. CP'de elde edilen akım-zaman grafiği

1.6.3. Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS)

Sistemlerin kompleks elektriksel dirençlerini, yüzey hassasiyetlerini ve miktarlarındaki değişimleri analiz etmede kullanılan EIS, oldukça etkili ve kullanışlı bir yöntemdir ve temel prensibi frekansa dayanır. Bir sistemin impedansı tayin edilirken küçük genlikli bir potansiyel uygulanır ve akım cevabı belirlenir. Buradan yola çıkarak impedans; “potansiyel-zaman fonksiyonunun, akım-zaman fonksiyonuna bölümü” olarak tanımlanabilir (Yeşiller, 2014).

1.6.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Elektrokimyasal yöntemler içinde en yaygın kullanılan yöntem, dönüşümlü voltametri yöntemidir. Bu yöntem elektroaktif madde içeren durgun bir çözeltide çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasında zamanla doğrusal olarak değişen bir potansiyel uygulanması ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülmesine dayanır. CV, redoks işlemlerinin termodinamiği ve heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği hakkında hızlı ve önemli bilgiler verir.



Şekil 23. Döngüsel bir voltamogram

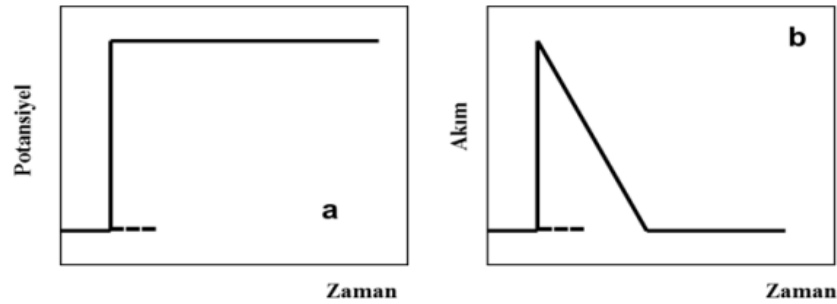
Döngüsel bir voltamogramdaki önemli parametreler sırasıyla katodik ve anodik pik potansiyelleri (E_{pc} , E_{pa}) ve pik akımlarıdır (I_{pc} , I_{pa}) (Şekil 23). Elde edilen pik akımının büyüklüğü, elektroaktif maddenin derişimine, tarama hızına, aktarılan elektron sayısına, elektrot yüzey alanına ve sıcaklığa bağılı olarak değışim gösterir (Kılıç, 2015).

Suyun yükseltgenmesi alanında gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneyleri, bileşğin iyi katalizör olup olmadığının belirlenmesini sağlar. Bileşik varlığında alınan voltamogramda oksijen yükseltgenme pikinde belirgin bir akım artışı varsa bileşğin iyi bir katalizör adayı olduğı söylenebilir. Elektrokimyasal sensör çalışmalarında ise elektrot yüzeyinde gerçekleşen tepkime sonucu oluşan analiz edilecek maddenin yükseltgenme pikine bakılarak, cevap alınıp alınmadığı belirlenir. Cevap alınan potansiyelde sensör çalışmalarına devam edilir.

1.6.5. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri yönteminde, durgun çözeltide çalışma elektroduna sabit potansiyel uygulanarak sistemin dengesi bozulur. Sistem buna tepki olarak, elektrodun daldırıldığı çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşturur.

Kronoamperometride zamanın bir fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü, akım-zaman grafikleri elde edilir. Sistemin uyarıya cevabı zamana bağılı olarak değışir (Şekil 24) (Kılıç, 2015).



Şekil 24. a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeler

Kullanılan kimyasal maddeler ve sarf malzemeler; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , CoCO_3 , B_2O_3 , KOH, CNT, HCl, HNO_3 , etanol, izopropanol, nafyon çözeltisi, alümina süspansiyonu, glukoz, askorbik asit, sükroz, NaCl, dopamin, alümina krezeler ve teflon kaplı hidrotermal sentez reaktörü Sigma, Aldrich ve Merck firmalarından temin edildi.

2.1.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

1 M KOH çözeltisi: 28,055 g KOH bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL'ye tamamlandı.

0,1 M KOH çözeltisi: 2,805 g KOH bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL'ye tamamlandı.

1 mM stok glukoz çözeltisi: 0,019 g glukoz bir miktar 0,1 M KOH çözeltisinde çözülüp 100 mL'ye tamamlandı.

25 mM stok glukoz çözeltisi: 0,495 g glukoz bir miktar 0,1 M KOH çözeltisinde çözülüp 100 mL'ye tamamlandı.

200 mM stok glukoz çözeltisi: 3,963 g glukoz bir miktar 0,1 M KOH çözeltisinde çözülüp 100 mL'ye tamamlandı.

200 mM stok askorbik asit çözeltisi: 0,352 g askorbik asit bir miktar 0,1 M KOH çözeltisinde çözülüp 10 mL'ye tamamlandı. (Girişim deneyinde bu stok çözeltiden 2 mM olacak şekilde seyreltili.)

200 mM stok sükroz çözeltisi: 0,685 g sükroz bir miktar 0,1 M KOH çözeltisinde çözülüp 10 mL'ye tamamlandı. (Girişim deneyinde bu stok çözeltiden 2 mM olacak şekilde seyreltili.)

200 mM stok NaCl çözeltisi: 0,117 g NaCl bir miktar 0,1 M KOH çözeltisinde çözülüp 10 mL'ye tamamlandı. (Girişim deneyinde bu stok çözeltiden 2 mM olacak şekilde seyreltili.)

200 mM stok dopamin çözeltisi: 0,379 g dopamin bir miktar 0,1 M KOH çözeltisinde çözülüp 10 mL'ye tamamlandı. (Girişim deneyinde bu stok çözeltiden 2 mM olacak şekilde seyreltilti.)

Alümina süspansiyonu: 0,3 ve 0,05 μ boyutlarındaki hazır süspansiyon kullanıldı.

Nafyon çözeltisi: Aldrich firmasından temin edilen ağırlıkça %5'lik alifatik alkol ve su içeren hazır çözelti kullanıldı.

2.1.3. Kullanılan Cihazlar

Metal borat bileşiklerinin katı-hal yöntemi ile sentezleri için Protherm marka kamara fırın kullanıldı. Tez kapsamında sentezlenen malzemeler aşağıda verilen yöntemler kullanılarak karakterize edildi.

X-ışını kırınım desenleri (XRD): Sentezlenen toz malzemelerin istenen kristal yapıya sahip olup olmadıklarının incelenmesi ve varsa kristal yapıya sahip başka safsızlıkların tespit edilmesi için Rigaku SmartLab X-Işını Difraktometresi kullanıldı.

FT-IR Spektrumu: B-O ve M-O bağlarını saptamak için Perkin-Elmer Spectrum 100 cihazı kullanıldı.

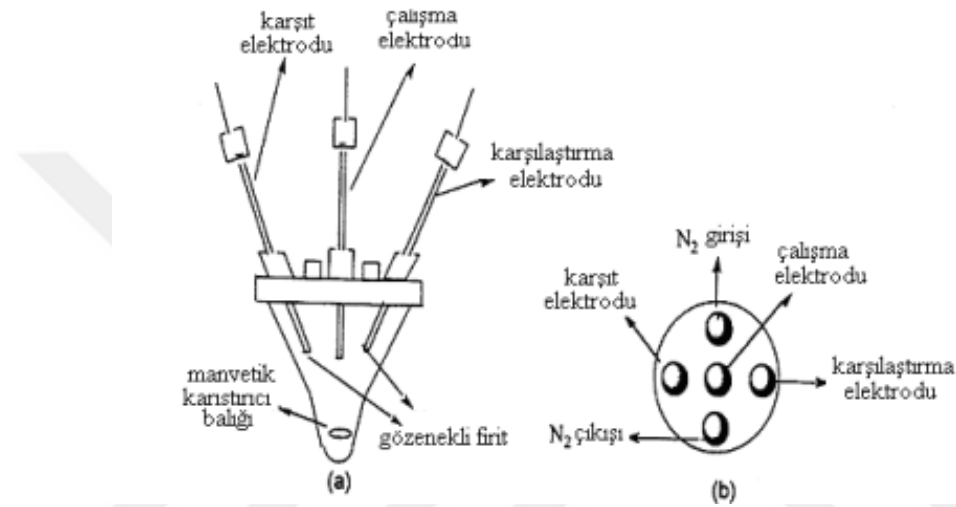
SEM görüntüleme ve EDS ölçümleri: Sentezlenen bileşiklerin ve GC modifiye elektrotların SEM görüntüleri için Rigaku Jeol JSM-6610 ve EDS ölçümleri için Oxford Instruments 51- Add0013 kullanıldı.

ICP-OES: Bileşiklerin metal içeriklerini belirlemek için Perkin-Elmer Optima 7000 DV cihazı kullanıldı. ICP-OES analizi için örneklerden 0,025 g alındı ve 3:1 HCl-HNO₃ asit karışımında teflon kaplarda ısıtılarak çözüldü. Balon joje içerisinde saf su ile 100 mL'ye seyreltilti. Daha sonra bu çözeltiden uygun seyreltme işlemleri yapıldı. Hazırlanan standart çözeltilerden yararlanılarak ICP-OES'de metal analizleri gerçekleştirildi.

BET: Bileşiklerin yüzey alanlarını belirlemek için Quantachrome Autosorb IQ2 cihazı ile BET analizi yapıldı.

2.1.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

Elektrokimyasal ölçümler için Gamry Instruments Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalar, rodajlı beş girişi bulunan bir cam hücrede yapıldı.



Şekil 25. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücrenin a) yandan b) üstten görüntüsü

Bu girişlerden üç tanesi çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot için, diğer iki giriş gaz giriş çıkışı için kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümlerden önce ortamdaki O₂'nin uzaklaştırılması için, elektrot daldırılmış çözeltiden 10 dk boyunca azot gazı geçirildi.

Elektrokimyasal çalışmalar iki farklı pH çözeltisinde gerçekleştirildi. Bu çalışmanın ilk kısmı yani suyun yükseltgenmesi çalışmalarında 1 M KOH (pH 14) çözeltisi kullanıldı. Çalışmanın ikinci kısmı yani sensör çalışmalarında ise 0,1 M KOH (pH 13) çözeltisi kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak katalizör ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot (GCE), karşıt elektrot olarak Pt tel veya Pt levha (1x2 cm) ve referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (DKE) kullanıldı. Potansiyeller DKE'a karşı ölçüldü ancak tezin suyun yükseltgenmesi kısmında Eşitlik 13 kullanılarak RHE'a karşı hesaplanıp yazıldı.

$$E_{(RHE)} = E_{(DKE)} + 0,244 + 0,059 \times pH \quad (13)$$

2.2. Yöntem

2.2.1. Katı Hal Sentezi

Kotoite ($M_3(BO_3)_2$) tipi mineral yapısına sahip yapıların sentezi yüksek sıcaklıkta katı-hal yöntemi ile gerçekleştirildi. Metal iyonu olarak Cu ve Co, borat kaynağı olarak H_3BO_3 ve B_2O_3 seçildi. Başlangıç maddeleri, Tablo 2'deki stokiometrik mol oranlarında, toplam 10 gram olacak şekilde tartılarak havanda karıştırıldı. Bu karışım alümina krozeyle alınıp kül fırınında yöntem 1'deki deney koşullarıyla sentezlendi. Yöntem 1 ile sentezlenemeyen $CuCo_2B_2O_6$ bileşiği yöntem 2 ile elde edildi (Şekil 26). Elde edilen ürünler bir havanda toz haline getirildi, sıcak saf su ile yıkandı ve 60 °C'de 4 saat kurutuldu. Ürünler daha sonraki çalışmalar için desikatörde muhafaza edildi.

Tablo 2. Kotoite Yapılarının Sentezi için Deney Koşulları

Hedeflenen Bileşik	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Elde Edilen Ürün	Deney Sonucu
$Cu_3B_2O_6$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ + H_3BO_3	3:2	Kına renginde toz ürün	Kotoite yapısı
$Cu_2CoB_2O_6$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ + $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + H_3BO_3	2:1:2	Siyah toz ürün	Kotoite yapısı
$CuCo_2B_2O_6$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ + $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3	1:2:2	Kına renginde toz ürün	-
$CuCo_2B_2O_6$	CuO + $CoCO_3$ + B_2O_3	1:2:1	Siyah toz ürün	Kotoite yapısı

Yöntem 1 Deney Koşulları;

15 °C/dk'lik artışla 450 °C'de 3 saat ısıtma

1 °C/dk'lik artışla 600 °C'de 3 saat ısıtma

1 °C/dk'lik artışla 950 °C'de 24 saat ısıtma

3 °C/dk'lik azalışla oda sıcaklığına soğutma

Yöntem 2 Deney Koşulları;

7,5 °C/dk'lik artışla 900 °C'de 18 saat ısıtma

Isıtma sonunda oda sıcaklığına soğutma

Maddeler havanda tekrar dövüldükten sonra aynı sıcaklık değerleri ile deney tekrarlandı.

2.2.2. GC Modifiye Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Çalışma elektrotları kaplanmadan önce ıslak yumuşak parlatma bezi kullanılarak alümina süspansiyonları (0,3 ve 0,05 μ) ile parlatıldı. Ardından saf su ve etanol ile 5'er dakika ultrasonik banyoda yıkandı. Elektrotlar oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

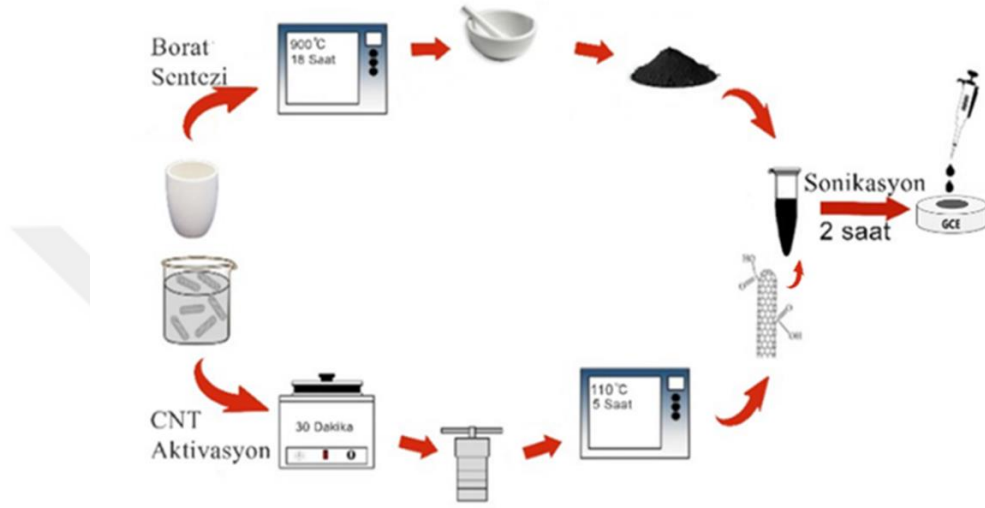
Katalizör kaplı elektrotlar damlatma yöntemi ile hazırlandı. Bunun için 4 mg katalizör, 900 μ L etanol ve 100 μ L nafyon çözeltisi içeren karışım homojenliği sağlamak için 1 saat ultrasonik banyoda karıştırıldı. Süspansiyon karışımından alınan 5 μ L'lik kısım temizlenmiş elektrot üzerine mikropipet yardımıyla damlatıldı. Ardından bağlayıcılık sağlaması açısından 2 μ L nafyon çözeltisi damlatıldı. Kaplanmış elektrotlar oda sıcaklığında kurutuldu ve elektrokimyasal ölçümler için hazır hale getirildi (Şekil 27). Karakterizasyon çalışmaları için disk elektrot yerine levha elektrot kullanıldı. Bunun için, yukarıda bahsedilen süspansiyon çözeltisinden 50 μ L'lik kısım temizlenmiş elektrot üzerine damlatılarak aynı işlem ile hazırlandı.

2.2.2.1. Hibrit Elektrotların Hazırlanması

Hibrit elektrotları hazırlamak için önce CNT aktifleştirildi. Bunun için öncelikle 50 mg karbon nanotüp tartıldı. Tartılan karbon nanotüp bir havanda ezildi ve bir behere aktarıldı. Üzerine 25 mL 6 M nitrik asit eklenip yarım saat ultrasonik banyoda karıştırıldı. Sonrasında bu karışım 50 mL'lik teflona alındı. 110 °C'de 5 saat ısıtıldı. Karışım alınıp süzgeç kağıdından süzüldü ve nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Süzgeç kağıdındaki nötral karbon nanotüp kurutulup bir saklama kabına alındı.

Katalizör-karbon nanotüp süspansiyonları hazırlamak için 45 mg katalizör, 15 mg aktif karbon nanotüp bir behere alındı. Üzerine 10 mL saf su eklenip 1 saat ultrasonik banyoda karıştırıldı. Sonrasında bu karışım 25 mL'lik teflona alındı. 150

°C’de 3 saat kül fırınında bekletildi. Karışım alınıp süzgeç kağıdından süzüldü ve kurutuldu. Kuruyan maddeden 4 mg alınıp, 900 µL etanol ve 100 µL nafyon çözeltisi ile karıştırıldı. Homojenliği sağlamak amacıyla karışım 2 saat ultrasonik banyoda karıştırıldı. Hazırlanan süspansiyon saf katalizörde uygulanan yukarıda bahsedilen işlemle elektrot üzerine kaplandı (Şekil 26).



Şekil 26. Co₂CuB₂O₆_CNT/GCE'nin hazırlanması

2.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

2.2.3.1. LSV

Bu yöntemle, GCE üzerine modifiye edilmiş bileşiklerin elektrokimyasal davranışları incelendi. 1 M KOH çözeltisinde düşük tarama hızında (5 mV.s⁻¹) doğrusal taramalı voltamogramlar alındı. Ayrıca bileşiklerin kararlılıklarını belirlemek için yaklaşık 4 saat boyunca alınan CP ölçümlerinden önce ve sonra kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramları alınıp karşılaştırılması yapıldı.

2.2.3.2. Çift Tabaka Kapasitans Hesabı

Elektrokimyasal aktif yüzey alanının yüksek olması, katalizörlerin aktivitelerinin artmasında bir etkidir. Çift tabaka kapasitans (C_{dl}) hesabı bunun tahmin edilebilmesi için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Elektrot yüzeyindeki aktif metal merkezlerinin hesaplanması için Faradaik olmayan bölgede (1,1-1,4 V RHE'a

karşı) farklı tarama hızlarında (10-100 mV.s⁻¹) dönüşümlü voltamogramlar alındı. Tarama hızına karşılık elde edilen anodik ve katodik akım yoğunluklarının farkı grafiğe geçirildi ve C_{dl} değerinin iki katına eşit olan grafik eğiminden C_{dl} değeri hesaplandı.

2.2.3.3. Aşırı Potansiyel (η) Hesabı

Uygulanan potansiyel (deneysel potansiyel) ile termodinamik potansiyel arasındaki fark aşırı potansiyeli verir. Katalitik aktivite için 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna erişmek için gerekli potansiyeller karşılaştırıldı.

2.2.3.4. Tafel Eşitliği ve Tafel Eğimi

Sentezlenen bileşiklerin katalitik aktivitelerinin daha detaylı incelenmesi için 1 M KOH çözeltisinde düşük tarama hızında ($v = 5$ mV.s⁻¹) alınan doğrusal taramalı voltamogramları kullanılarak Tafel eğrileri elde edildi. Aşırı potansiyeller akım yoğunluğunun logaritmasına karşı grafiğe geçirilerek bileşiğin katalitik olarak aktivite gösterdiği doğrusal bölge belirlendi. Bu bölgeye karşılık gelen Tafel eğimleri hesaplandı.

2.2.3.5. Kronopotansiyometri

Bu yöntem, CuCo₂B₂O₆/GCE ve CuCo₂B₂O₆-CNT/GCE'nin uzun dönem kararlılıklarının belirlenebilmesi için kullanıldı. 1 M KOH çözeltisinde, 10 mA.cm⁻² sabit akım yoğunluğunda, yaklaşık 4 saat boyunca aşırı potansiyel ölçümü yapıldı. Elde edilen potansiyel değerinin sabit olması, bileşiğin kararlılığını göstermektedir.

2.2.3.6. EIS Ölçümleri

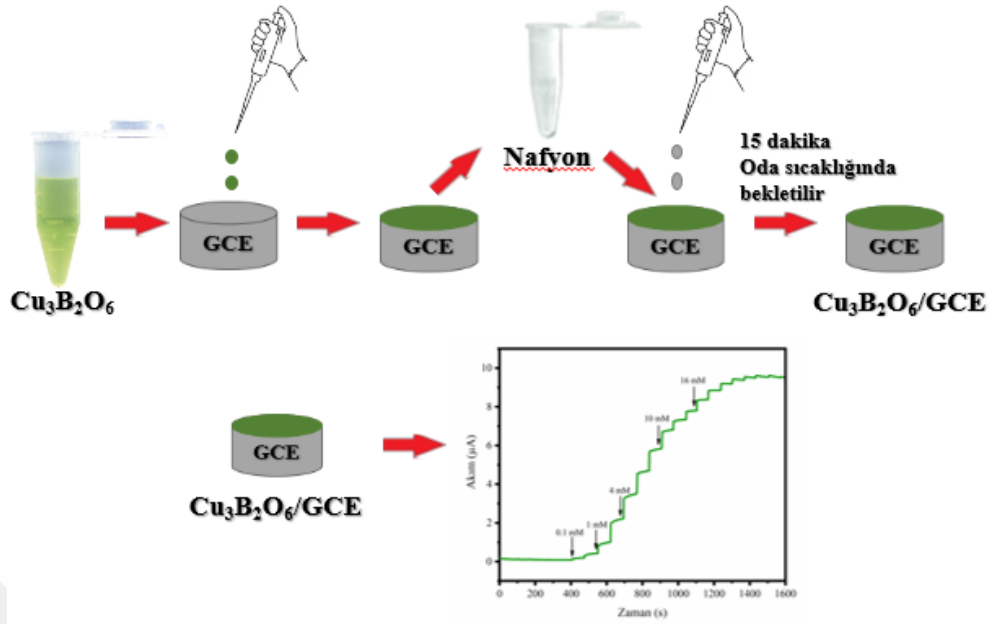
Katalizör/elektrolit arasındaki elektron transfer direnci, elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile ölçüldü. 1 M KOH çözeltisinde 0,55 V potansiyelde ve 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında kaydedilen EIS ölçüm sonuçları Gamry EIS 300/Fiziksel elektrokimya programı kullanılarak analiz edildi.

2.2.3.7. Dönüşümlü Voltametri

Bu çalışmanın sensör kısmında glukoz içeren alkali ortamda (0,1 M KOH), 25 mV.s⁻¹ tarama hızıyla ve -0,4 ile 0,8 V potansiyel aralıklarında maddelerin doymuş kalomel elektrotu karşı dönüşümlü voltamogramları alındı. Bu voltamogramlara bakarak bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri belirlendi ve yükseltgenme pikinden glukozu nasıl yanıt verdikleri gözlemlendi. Glukozu en iyi yanıt veren elektrot ile 1 mM glukoz derişiminde farklı tarama hızlarında (10-200 mV.s⁻¹) dönüşümlü voltamogramlar kaydedildi. GCE ve Cu₃B₂O₆/GCE ile 3 mM glukoz içeren çözeltide dönüşümlü voltamogramlar alındı. Bu voltamogramlar aynı elektrotlarla glukoz içermeyen çözeltide (0,1 M KOH) alınan dönüşümlü voltamogramlar ile karşılaştırıldı. Ayrıca Cu₃B₂O₆/GCE ile 1, 2 ve 3 mM glukoz derişimlerinde dönüşümlü voltamogramlar alındı. Katalizör derişiminin glukoz tayinine etkisini incelemek için, yöntem kısmında anlatıldığı gibi hazırlanan süspansiyon çözeltisinden GCE üzerine farklı hacimlerde damlatıldı (2-6 µL). Bu modifiye elektrotlar ile 0,1 M KOH çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarda 0,5 V'daki akım değerleri karşılaştırıldı.

2.2.3.8. Kronoamperometri

Yöntem kısmında anlatıldığı gibi hazırlanan Cu₃B₂O₆/GCE ile amperometrik I-t yöntemi ile 0,1 M KOH çözeltisinde glukoz tayini gerçekleştirildi. Hazırlanan elektrot uygulama potansiyelinde (0,40; 0,45; 0,50 ve 0,55 V) kararlı hale gelinceye kadar elektroliz edildi. Kararlı hale ulaştıktan sonra stok glukoz çözeltilerinden belirlenen derişimlerde ilave edilerek 30 saniye karıştırıldı ve 100 saniye sonundaki akım değerleri okunarak zamana karşı akım eğrileri elde edildi (Şekil 27). Bu değerler kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizildi.



Şekil 27. Amperometrik glukoz tayini için $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin hazırlanması

Tekrarlanabilirliğin Test Edilmesi

$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin 0,1 M KOH ortamında kararlı hale ulaşması için 50 saniye 0,5 V'da elektrolizi yapıldı ve 5 mM glukoz derişiminde 100 saniye sonunda kararlı hal akım değeri okundu. Bu işlem aynı elektrotla aynı gün içerisinde iki kere daha tekrar edildi. Kaydedilen amperometrik I-t eğrilerinden okunan akım değerlerinin yüzde bağıl standart sapması hesaplandı.

Girişim Etkisi Deneyi

$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin glukoz için seçici bir sensör olduğunu belirlemek için girişim etkisi deneyi yapıldı. Bunun için glukozla girişim etkisi yapabilecek biyolojik moleküller kullanıldı. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile 0,5 V çalışma potansiyelinde kronoamperometri deneyleri gerçekleştirildi. 0,1 M KOH çözeltisine 50 saniye aralıklarla, her biri 2'şer mM olacak şekilde sırasıyla; glukoz, askorbik asit, sükröz, NaCl, dopamin ve glukoz eklemeleri yapıldı.

Gerçek Örnek Deneyi

Gerçek örnek olarak marketten temin edilen şeftali suyu kullanıldı. Örnekteki glukoz konsantrasyonu standart ekleme metodu ile belirlendi. Santrifüj tüplerine bir miktar şeftali suyu alınıp, dakikada 9000 devirle 15 dakika santrifüjlendi. Üstteki sıvı

kısımdan 2 mL alınarak, 0,1 M KOH çözeltisi ile 100 mL'ye tamamlanıp, meyve suyu stok çözeltisi hazırlandı. 1:1 meyve suyu:0,1 M KOH olacak şekilde hazırlanan 10 mL elektrolit çözeltisinin akım değeri okundu. Daha sonra aynı çözeltiye ayrı ayrı olarak 2 mM ve 5 mM standart glukoz çözeltisi eklendi. Kronoamperometri eğrilerindeki akım değerleri okundu, % geri kazanım değeri aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$\text{Geri Kazanım (\%)} = \frac{\text{Ölçülen glukoz miktarı}}{\text{Beklenen glukoz miktarı}} \times 100$$

Gözlenebilme Sınırı (LOD) - Tayin Sınırı (LOQ) hesabı

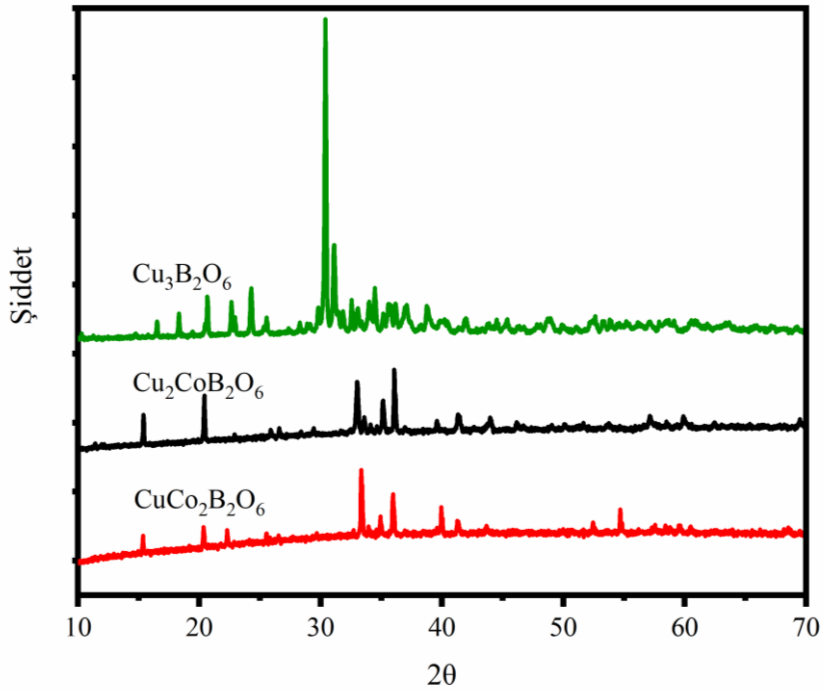
Cu₃B₂O₆/GCE üzerinden glukoz tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiğinden saptanan değerlerle LOD ve LOQ hesabı yapıldı. Kalibrasyon grafiğindeki sinyal alınabilinen en seyreltik glukoz derişimlerindeki tekrarlanan pik akımlarının (3 tekrar) standart sapması (s) alındı. Burada 3.s/m formülünden gözlenebilme sınırı, 10.s/m formülünden ise tayin sınırı bulundu. Formüldeki m kalibrasyon grafiğinin eğimidir.

3.BULGULAR

3.1. Katı Hal Yöntemiyle Sentezlenen Metal Borat Bileşiklerinin Karakterizasyonu

3.1.1. Toz X-Işını Kırınım (XRD) çalışmaları

Sentezlenen bileşiklerin başarılı olup olmadığını anlayabilmek için önce toz XRD yöntemi kullanıldı. Katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$, $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiklerinin XRD analiz sonuçları sırasıyla, $\text{Cu}_{15}(\text{BO}_3)_{10}$ (PDF card no: 2105418), $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ (PDF card no: 1510987) ve $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ (PDF card no: 1510987) bileşiklerinin kristal yapısı ile benzer çıkmıştır (Tablo 3-5). Sonuçların literatür ile uyumlu çıkması, sentezlenen bileşiklerin başarılı bir şekilde elde edildiğini ortaya koymaktadır. Sentezlenen üç kotoite bileşiğe ait XRD grafiği Şekil 28’de gösterilmiştir.



Şekil 28. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiklerine ait XRD grafiği

Tablo 3. Cu₃B₂O₆ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri

Cu ₃ (BO ₃) ₂			Cu ₁₅ (BO ₃) ₁₀			hkl
PDF card: 2105418						
2θ	d	Şiddet	2θ	d	Şiddet	
19.44	4.5624	1.06	19.42	4.566	0.1	040
20.651(3)	4.2976(6)	12.7	20.70	4.288	11	04-2
22.635(2)	3.9251(4)	11.12	22.72	3.911	10	024
30.3933(13)	2.93858(13)	100	30.57	2.922	100	100
31.102(5)	2.8732(4)	23.16	31.24	2.861	20.6	11-1
34.463(10)	2.6003(7)	11.48	34.34	2.609	12.7	070

Tablo 4. Cu₂CoB₂O₆ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri

Cu ₂ Co(BO ₃) ₂			Cu ₂ Co(BO ₃) ₂			hkl
			PDF card: 1510987			
2θ	d	Şiddet	2θ	d	Şiddet	
15.405(5)	5.7472(17)	36.5	15.39	5.752	38.4	021
20.413(3)	4.3470(7)	62	20.41	4.347	48	031
33.011(5)	2.7113(4)	69	33.02	2.71	100	10-2
33.572(13)	2.6673(10)	18.9	33.58	2.666	27	11-2
35.122(5)	2.5530(4)	47.43	35.14	2.551	46.6	102
36.064(2)	2.48843(15)	100	36.09	2.487	80.3	
39.573(9)	2.2755(5)	16.6	39.59	2.275	15	004
41.312(18)	2.1836(9)	18.75	41.34	2.182	26.7	
43.962(13)	2.0580(6)	18	44	2.056	19.2	
57.136(15)	1.6108(4)	15.45	57.16	1.61	22.4	
59.878(19)	1.5434(4)	15.24	59.95	1.542	20.9	
69.506(10)	1.35130(16)	9.78	69.55	1.35	11.9	

Tablo 5. CuCo₂B₂O₆ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri

CuCo ₂ (BO ₃) ₂			Cu ₂ Co(BO ₃) ₂			hkl
PDF card: 1510987						
2θ	d	Şiddet	2θ	d	Şiddet	
15.354(3)	5.7663(10)	25.56	15.39	5.752	38.4	021
19.50	4.549	0.7	19.5	4.549	0.8	002
20.354(6)	4.3596(12)	29.36	20.40	4.350	12	012
27.5	3.219	5	27.7	3.218	0.4	100
33.330(3)	2.6860(3)	100	33.02	2.71	100	10-2
35.956(4)	2.4957(2)	64	36.09	2.487	80.3	052
39.57(3)	2.25527(15)	16.6	39.59	2.275	15	004
41.264(13)	2.1861(7)	17	41.34	2.182	26.7	
59.501(14)	1.5523(3)	11	59.95	1.542	20.9	

Kotoite yapılarının a,b,c birim hücre parametreleri d ve hkl değerleri kullanılarak hesaplanıp Tablo 6’da gösterilmiştir. Hesaplanan bu değerlerin kotoite yapıları ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

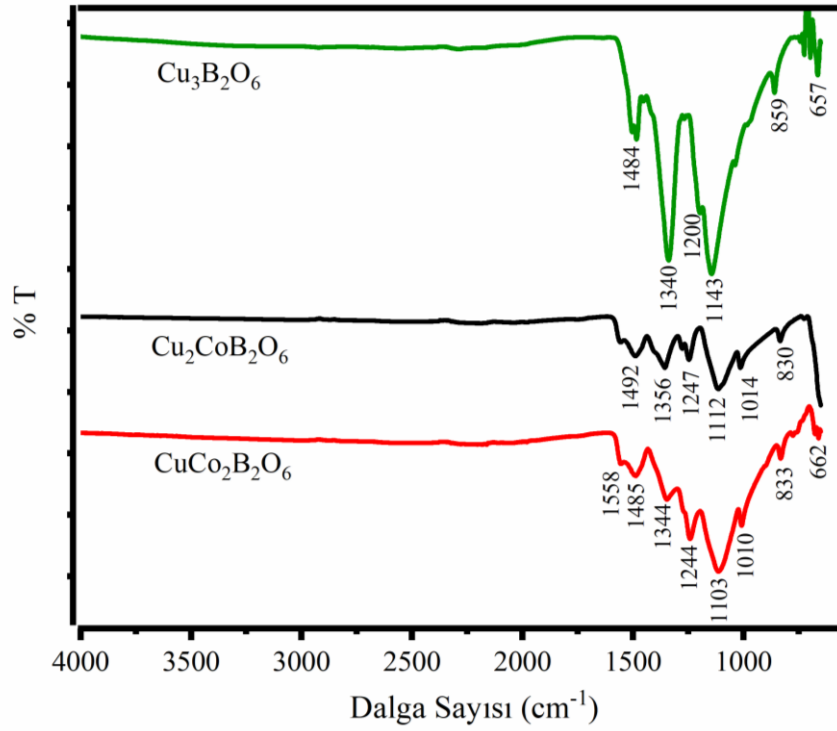
Tablo 6. Kotoite yapılarının a,b,c birim hücre parametreleri

Bileşik	Birim hücre parametreleri	Referans	Hesaplanan
$\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$	a	3.3530	2.938
	b	19.6650	18.249
	c	19.6270	17.391
$\text{Cu}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$	a	3.2250	3.084
	b	14.8470	14.844
	c	9.1171	9.1
$\text{CuCo}_2(\text{BO}_3)_2$	a	3.2250	3.219
	b	14.8470	14.908
	c	9.1171	9.1

3.1.2. FT-IR Analizi

Sentezlenen metal borat yapılarında $(\text{BO}_3)^{3-}$ fonksiyonel grupların varlığını anlayabilmek için $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında FT-IR spektrumları alındı. Elde edilen $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 29’da, bu bileşiklere ait spektrum verileri ise Tablo 7’de gösterildi.

$(\text{BO}_3)^{3-}$ fonksiyonel grubu düzlem üçgen yapıya sahiptir ve temel olarak 4 titreşim frekansı vardır. Bunlar; $\nu_3=1164\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ (B-O bağı asimetric gerilme, geniş ve güçlü), $\nu_1=898\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ (B-O bağı simetric gerilme, zayıf), $\nu_2=700\text{-}785\text{ cm}^{-1}$ (düzlem-dışı bükülme, keskin ve güçlü) ve $\nu_4=480\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ (düzlem-içi bükülme, orta) titreşim frekanslarıdır (Güler ve Tekin, 2009). Tablo 7’de gösterilen spektrum verileri ile $(\text{BO}_3)^{3-}$ fonksiyonel grubuna ait titreşim frekansları uyumlu olduğu için bahsedilen yapıların başarılı bir şekilde sentezlendiği söylenebilir.



Şekil 29. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiklerine ait FTIR grafiği

Tablo 7. FTIR spektrum verileri

Bileşik	Dalga Sayısı (cm^{-1})
$\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$	$\nu_3=1484, 1340, 1143$ $\nu_1= 859$
$\text{Cu}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$	$\nu_3=1492, 1356, 1247, 1112$ $\nu_1= 1014$ $\nu_2= 657$
$\text{CuCo}_2(\text{BO}_3)_2$	$\nu_3=1485, 1344, 1244, 1103$ $\nu_1= 1010, 833$ $\nu_2= 662$

3.1.3. ICP-OES ile Element Analizi

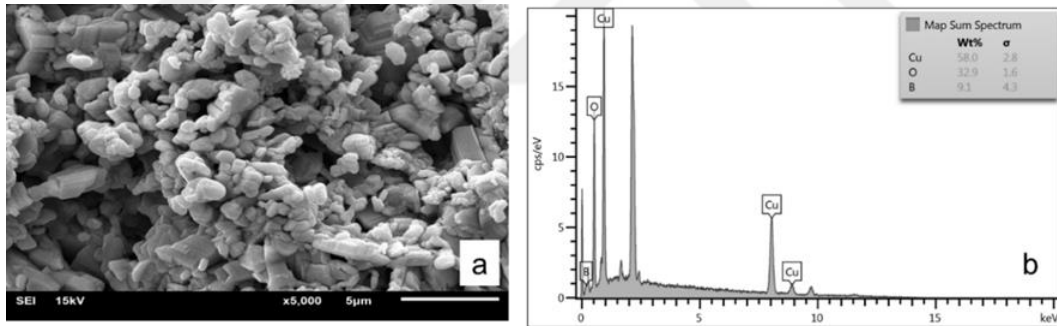
Sentezlenen bileşiklerin metal içeriklerini belirleyebilmek amacıyla ICP-OES analizi yapıldı. Bunun için analizi yapılacak örneklerden 0,025 g alınarak 3:1 HCl- HNO_3 asit karışımında teflonda ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Çözünen bu örnekler saf su ile 100 mL'ye seyreltildi. Hazırlanan standart çözeltilerden yararlanılarak ICP-OES'de metal analizi gerçekleştirildi. Tablo 8'de de görüldüğü üzere sentezlenen bileşiklerin deneysel mol oranları ile kimyasal formüllerindeki mol oranlarının uyumlu olduğu anlaşıldı.

Tablo 8. Metal borat bileşiklerinin ICP-OES verileri

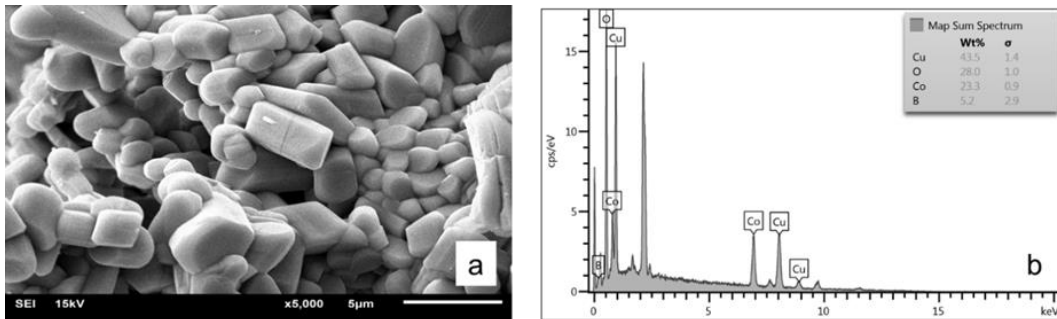
Bileşiğin Formülü	Metal	Beklenen (ppm)	ICP-OES (ppm)
$\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$	Cu	0.881	0.747
$\text{Cu}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$	Cu	0.588	0.549
	Co	0.273	0.232
$\text{CuCo}_2(\text{BO}_3)_2$	Cu	0.294	0.269
	Co	0.546	0.527

3.1.4. SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumları

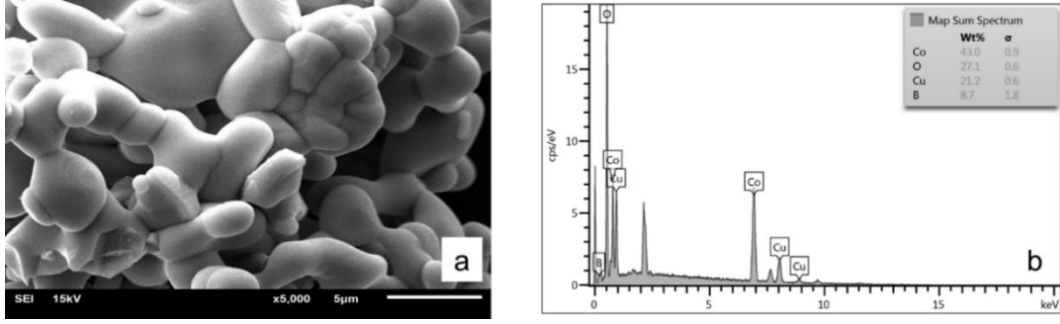
Bileşiklerin SEM görüntüleri ve elementlerin yüzde oranlarını belirlemek için EDS spektrumları alındı ve sırasıyla Şekil 30-32 (a, b)'de gösterildi. Ayrıca EDS spektrumlarından alınan sonuçlar ile beklenen element yüzde oranları Tablo 9'da karşılaştırıldı. EDS spektrumlarından elde edilen metal oranları ve bor elementinin yüzdesi ICP-OES analizinden elde edilen sonuçları desteklemektedir.



Şekil 30. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiğine ait a) SEM görüntüsü, b) EDS spektrumu



Şekil 31. $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ bileşiğine ait a) SEM görüntüsü, b) EDS spektrumu



Şekil 32. $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiğine ait a) SEM görüntüsü, b) EDS spektrumu

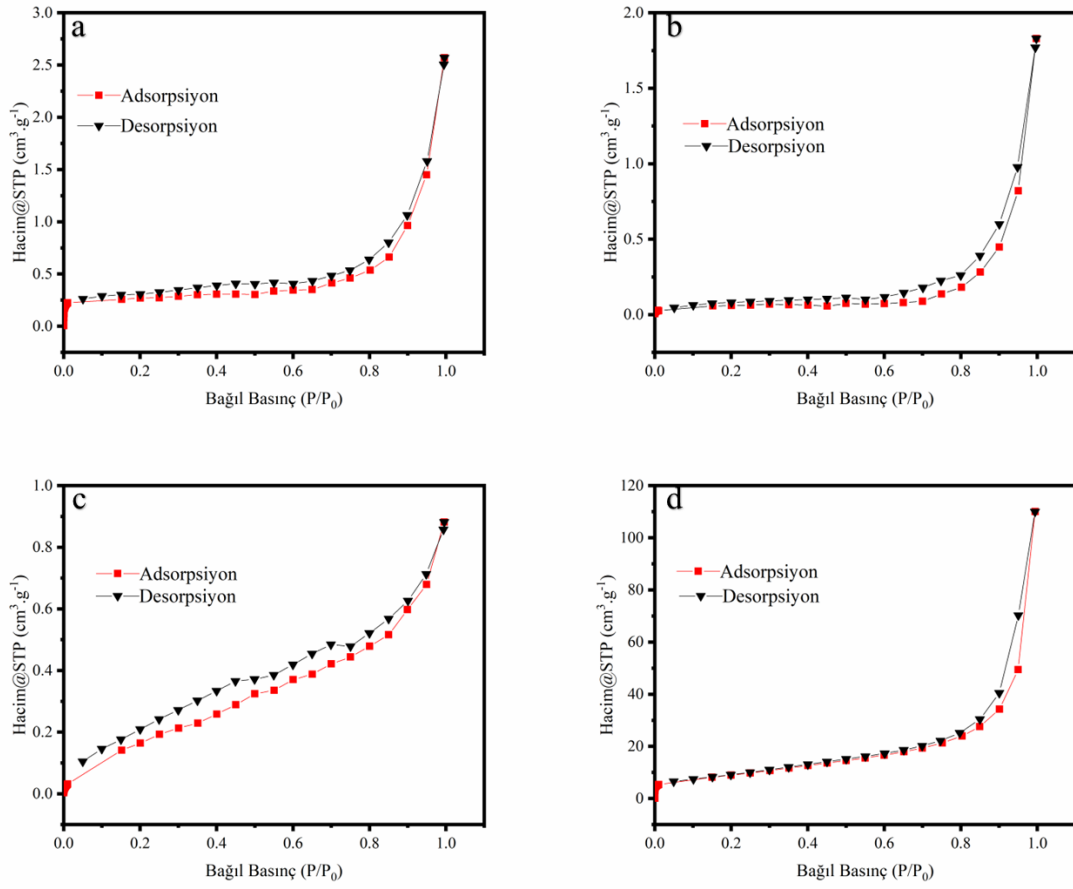
Tablo 9. EDS spektrumlarından elde edilen sonuçlar ile beklenen element yüzdelerinin karşılaştırılması

Bileşik	Elementler	% Beklenen	% EDS analizi
$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$	Cu	61.8	58
	B	7	9
$\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$	Cu	42	43
	Co	20	23
	B	7	5
$\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$	Cu	21	21
	Co	40	43
	B	7	8.7

3.1.5. BET Analizi

Sentezlenen bileşiklerin yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla BET analizi yapıldı. Katalizörlerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde önemli bir histeresis bölgesi oluşmaması (katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin büyük ölçüde birbiri ile çakışması) tüm katalizörler için gözenek şekillerinin çoğunlukla homojen olduğunu göstermektedir (Şekil 33).

Bileşiklerin BET analizi sonucu elde edilen yüzey alanı Tablo 10’da gösterildi. Tablo 10’da görüldüğü gibi metal borat yapısı içerisine Co metalinin dahil edilmesi ile yüzey alanı arasında doğrusal bir ilişki gözlenmedi. Bununla birlikte CNT eklenmesi ile elde edilen hibrit materyalin yüzey alanı, saf bileşiğin yüzey alanından yaklaşık 30 kat fazla bulundu. Bu durum CNT’nin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 33. a) $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ b) $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ c) $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ d) $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$ bileşiklerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Tablo 10. BET analizinden elde edilen veriler

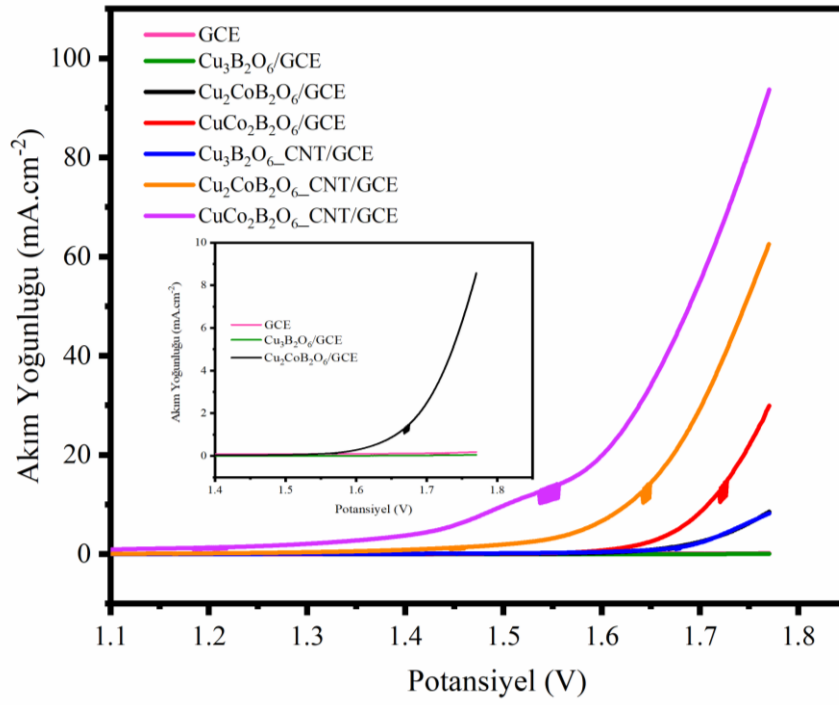
Bileşik	BET yüzey alanı (m^2/g)
$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$	1,077
$\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$	0,216
$\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$	0,643
$\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$	32,060

3.2. Elektrokimyasal Çalışmalar

3.2.1. Suyun Yükseltgenmesi Alanında Yapılan Çalışmalar

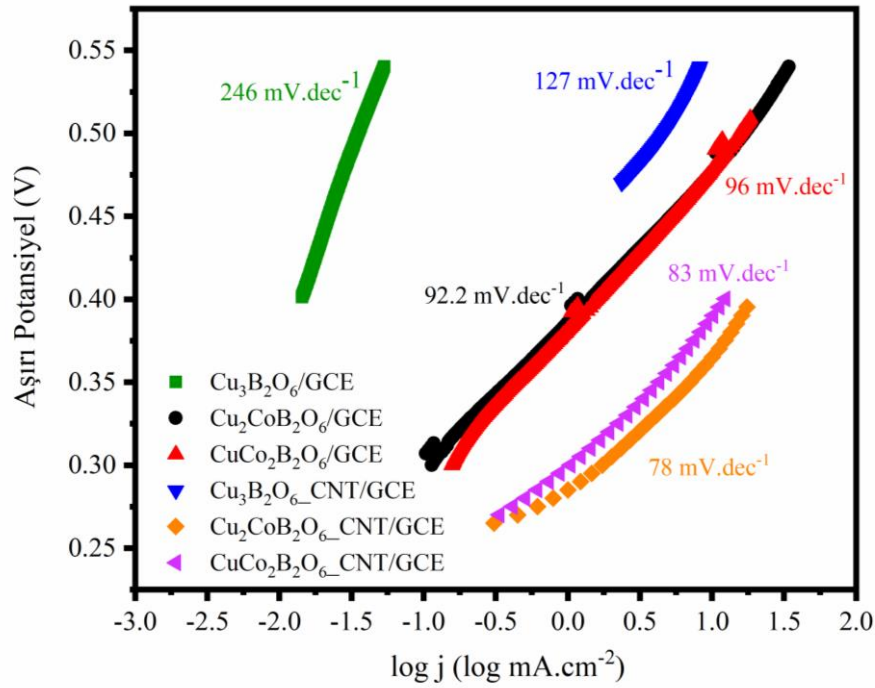
Sentezlenen bileşiklerin suyun yükseltgenmesi alanında katalitik aktivitelerinin incelenmesi için 1 M KOH çözeltisinde, düşük tarama hızında ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$) doğrusal voltamogramları alındı. Aynı zamanda karşılaştırma yapabilmek amacıyla katalizör içermeyen GCE ile aynı koşullar altında LSV alındı (Şekil 34). Şekil 34'te görüldüğü gibi $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiği katalitik aktivite göstermezken, yapıya Co eklenmesi ile oluşturulan $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ bileşiğinin çok az aktivite gösterdiği ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiğinin ise en yüksek aktiviteye sahip olduğu gözlemlendi. Metal borat bileşiklerine CNT katkısı yapıldığında ise, bileşiklerin aktivitelerinde önemli bir artış kaydedildi. Burada en yüksek aktivite $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$ hibrit materyaline aittir. Şekil 34'te $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$ 'nin doğrusal voltamogramında 1,5 V'da belirgin bir şekilde gözlemlenen pik, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redoks çiftine ait yükseltgenme pikidir. Sonuç olarak, bileşiklerin elektro aktiviteleri metal içeriklerine göre $\text{CuCo}_2 > \text{Cu}_2\text{Co} > \text{Cu}_3$ şeklinde sıralama gösterdi. Yapıya hem kobalt metalinin eklenmesi hem de CNT'nin eklenmesi, tüm katalizörlerin elektrokatalitik aktivitesini artırmasının yanı sıra başlangıç potansiyelini daha az pozitif potansiyellere kaydırmıştır. Ayrıca BET analizinde, yüzey alanı yüksek çıkan $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$ 'nin aktivitesinin de yüksek çıkması, sonuçların uyumlu olduğunu göstermektedir.

$\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ ile LSV eğrilerinden elde edilen 1 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli olan aşırı potansiyeller sırası ile 386 mV, 382 mV, 432 mV, 187 mV ve 115 mV olarak bulundu. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile 1 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşamadı (Tablo 11).



Şekil 34. GCE, $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ (RHE'ya karşı) ile 1 M KOH çözeltisinde alınan doğrusal taramalı voltamogramlar. İç grafik: 1,4-1,8 V arası ilk üç elektrot için yakın gösterim.

Alınan doğrusal taramalı voltamogramlar kullanılarak Tafel eğrileri elde edildi. Akım yoğunluklarının logaritması aşırı potansiyellere karşı grafiğe geçilerek Tafel eğimleri hesaplandı. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ ile elde edilen Tafel eğimleri sırasıyla 246, 92,2, 96, 127, 78, 83 mV.dec^{-1} olarak bulundu (Şekil 35). Hibrit materyallere ait Tafel eğimlerinin saf bileşiklerin Tafel eğimlerinden daha küçük olduğu ve yapıya kobalt metali eklendiğinde Tafel eğiminin azaldığı görülmektedir. Tafel eğimleri, sistemin kinetiği hakkında fikir verir. Daha küçük Tafel eğimi, daha yüksek akım yoğunluklarının daha düşük aşırı potansiyellerde elde edilebileceği anlamına gelmektedir. Elde edilen Tafel eğimlerine göre en düşük Tafel eğimine sahip olan $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ elektrotlarının daha hızlı kinetiğe sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 35. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ ile 1 M KOH çözeltisinde alınan doğrusal taramalı voltamogramlardan elde edilen Tafel eğrileri

Tablo 11. Bileşiklerin elektrokatalitik performanslarının karşılaştırılması

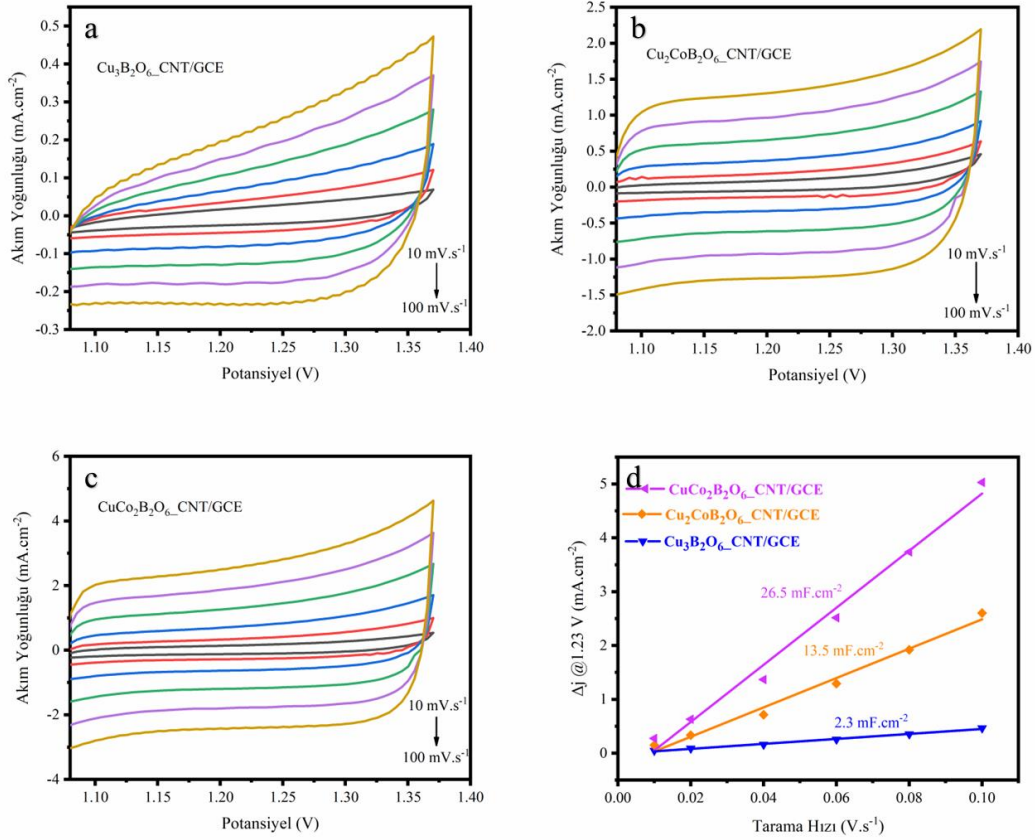
Bileşik	$\eta^* 1 \text{ mA cm}^{-2}$ (mV)	$\eta^* 10 \text{ mA cm}^{-2}$ (mV)	Tafel eğimi (mV.dec ⁻¹)
$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$	-	-	246
$\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$	386	477	92,2
$\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$	382	478 (547**)	96
$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$	432	-	127
$\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT}$	187	396	78
$\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$	115	273 (395**)	83

* LSV eğrilerinden elde edilen aşırı potansiyel

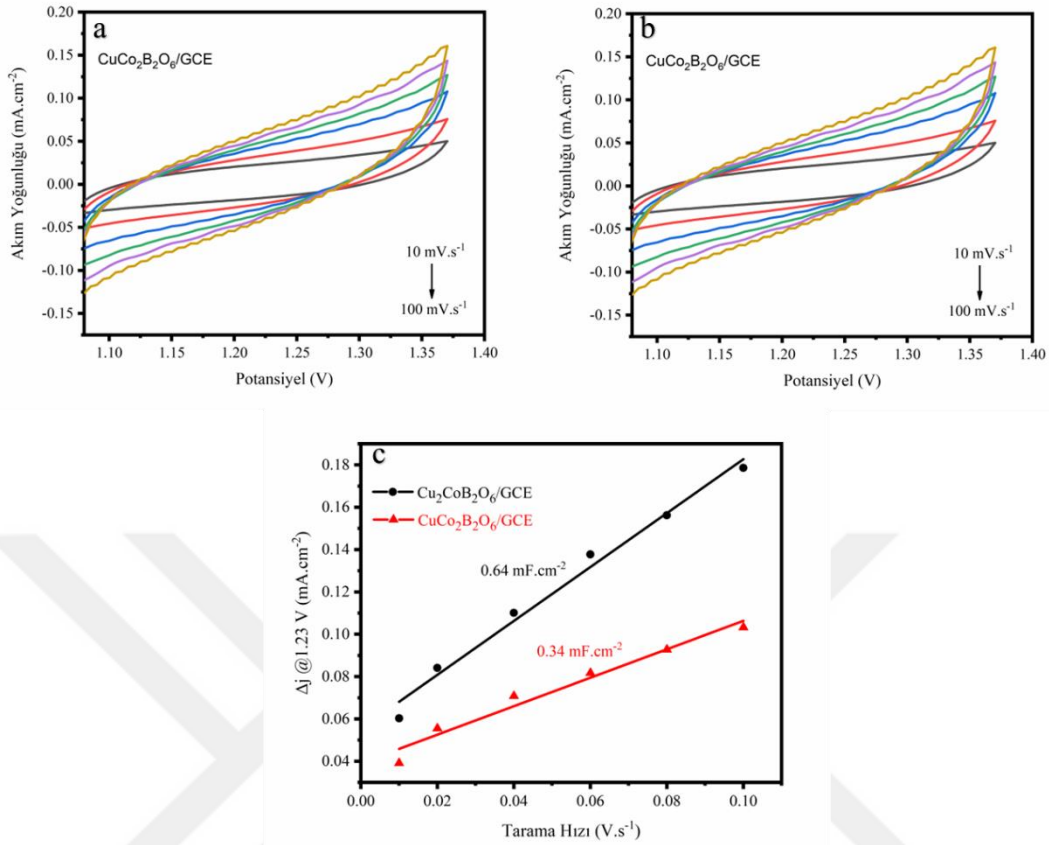
** CP deneylerinden elde edilen aşırı potansiyel

Elektrot yüzeylerindeki aktif yüzey alanlarının belirlenebilmesi için C_{dl} hesabı yapıldı. Bunun için $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$, $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile Faradaik olmayan bölgede (1,1 V ile -1,4 V ve RHE'a karşı) farklı tarama hızlarında (10-100 mV.s⁻¹) dönüşümlü voltamogramlar alındı (Şekil 36-37). 1,23 V'da elde edilen anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkı, tarama hızına karşı grafiği çizildi ve C_{dl} değerinin iki katına eşit olan grafik eğiminden C_{dl} değerleri hesaplandı. Buna göre C_{dl} değerleri

sırasıyla; $2,3 \text{ mF.cm}^{-2}$, $13,5 \text{ mF.cm}^{-2}$, $26,5 \text{ mF.cm}^{-2}$, $0,64 \text{ mF.cm}^{-2}$, $0,34 \text{ mF.cm}^{-2}$ olarak bulundu. Burada CNT içermeyen yapıların C_{dl} değerlerinin, diğer bileşiklere oranla daha düşük çıktığı görüldü. Hibrit materyallerin C_{dl} değerlerinin yüksek çıkması CNT'nin gözenekli yapısından dolayı daha fazla aktif bölgenin elektrot yüzeyinde yer alması ile açıklanabilir. En yüksek C_{dl} değeri ise $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$ materyaline aittir. Bu yüksek C_{dl} değeri, $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$ materyalinin daha yüksek bir yüzey alanına ve daha fazla katalitik aktif bölgeye sahip olduğunu gösterir. Bu durum bileşiklerin elektrokatalitik aktiviteleri ile uyumludur.

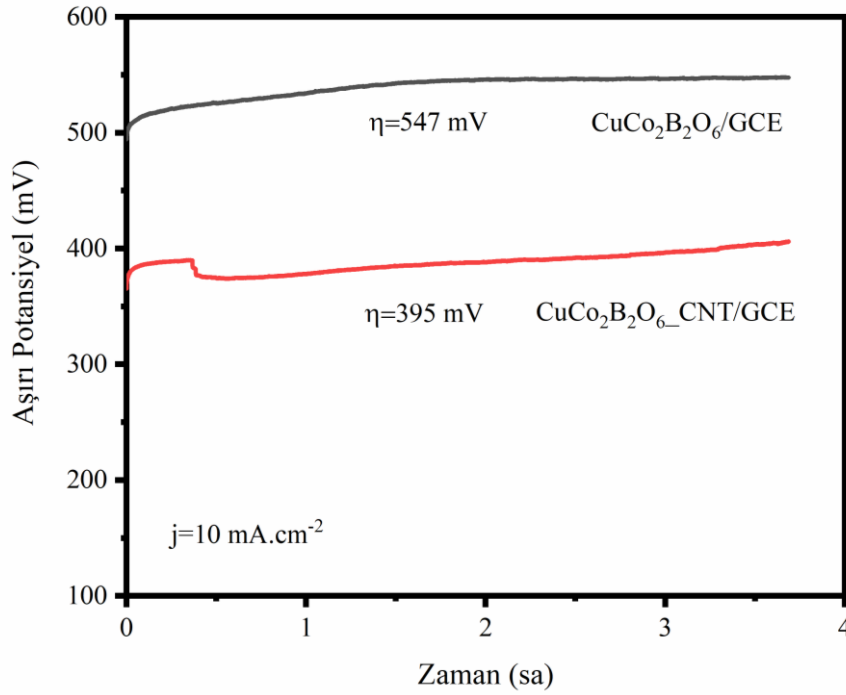


Şekil 36. a) $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ b) $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ c) $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ (RHE'a karşı) ile 1 M KOH çözeltisinde non-Faradayik bölgede farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar d) 1,23 V'da anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkının ($\Delta j = j_a - j_k$), tarama hızına karşı grafiği.



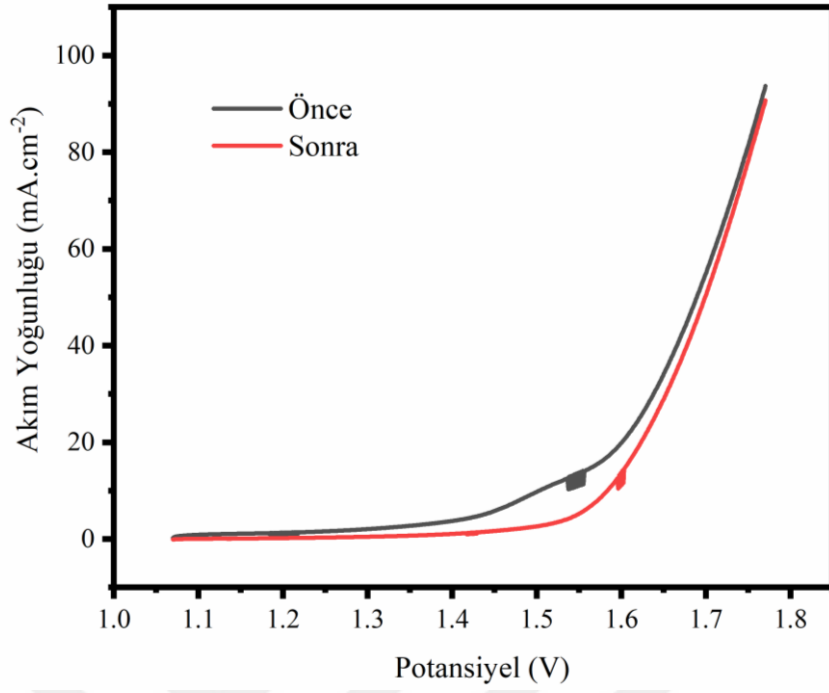
Şekil 37. a) $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ b) $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ (RHE'a karşı) ile 1 M KOH çözeltisinde non-Faradayik bölgede farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar c) 1,23 V'da anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkının ($\Delta j = j_a - j_k$), tarama hızına karşı grafiği.

Hem aşırı potansiyel hesabı hem de katalizörlerin kararlılığının belirlenmesi için $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ ve hibrit türü olan $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$ ile 1 M KOH çözeltisinde ve 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda yaklaşık 4 saat boyunca CP ölçümleri yapıldı. Ölçüm sonuçları Şekil 38'de verildi. $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ ile 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için aşırı potansiyeller sırasıyla 547 mV ve 395 mV elde edildi. Kronopotansiyometri deneyinde elde edilen bu aşırı potansiyel değerlerinin, LSV eğrilerinden elde edilen aşırı potansiyel değerleriyle uyumlu olduğu gözlemlendi (Tablo 11). $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ 'nin aşırı potansiyelinde çok az bir artış olduğu görülmektedir. Bunun sebebi katalizörün elektrottan mekanik olarak ayrılmış olma ihtimalidir.

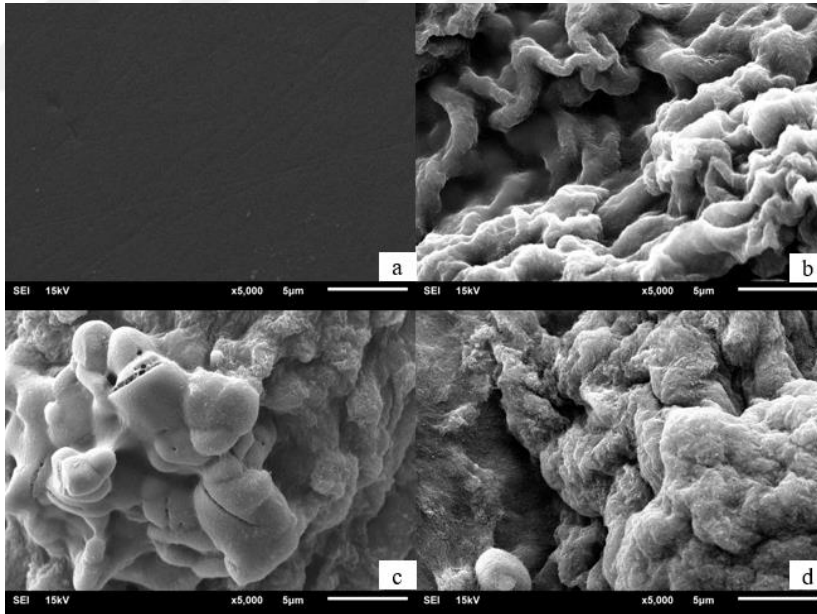


Şekil 38. CuCo₂B₂O₆/GCE ve CuCo₂B₂O₆_CNT/GCE ile 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda alınan kronopotansiyometri ölçümlerinin karşılaştırılması (1 M KOH çözeltisi, pH 14)

CuCo₂B₂O₆_CNT/GCE'nin CP ölçümlerinden önce ve sonra alınan doğrusal voltamogramları Şekil 39'da karşılaştırıldı. Akım yoğunluğunun hemen hemen aynı olması ve CP ölçüm sonuçları katalizörün kararlılığını göstermektedir. Buna ek olarak, CuCo₂B₂O₆_CNT/GCE elektrodunun CP ölçümlerinden önce ve sonra alınan SEM görüntüleri Şekil 40'ta karşılaştırıldı. Bunların yanında karşılaştırma amacıyla GCE ve CNT/GCE elektrotlarının SEM görüntüleri de gösterildi. Şekil 40-c,d'de de görüldüğü gibi elektrolizden sonra CuCo₂B₂O₆_CNT/GCE'nin yapısında önemli bir değişiklik olmadığı söylenebilir. Bu durum katalizörün kararlılığını desteklemektedir.

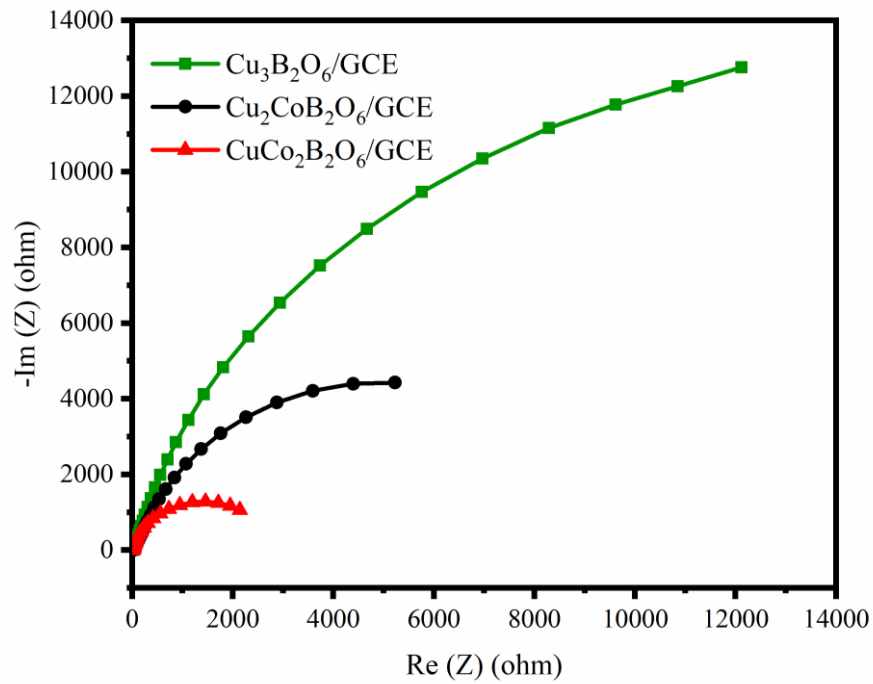


Şekil 39. CuCo₂B₂O₆_CNT/GCE (RHE'a karşı) ile CP ölçümlerinden önce ve sonra alınan LSV karşılaştırılması (1 M KOH çözeltisi, pH 14)

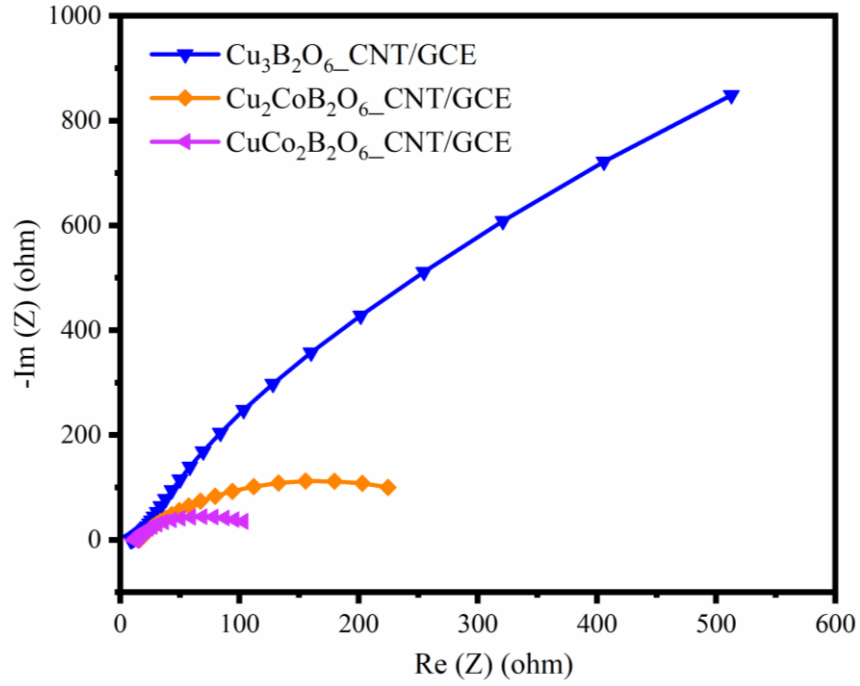


Şekil 40. a) GCE, b) CNT/GCE, CuCo₂B₂O₆_CNT/GCE'nin c) CP'den önce d) CP'den sonraki SEM görüntüleri

Kinetik çalışmaların daha detaylı incelenmesi ve katalizörlerin yük transfer direncini (R_{ct}) belirlemek için 1 M KOH çözeltisinde 0,55 V'da (RHE'a karşı) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında EIS ölçümleri alındı. R_{ct} Nyquist eğrileri kullanılarak belirlendi (Şekil 41 ve Şekil 42). Nyquist eğrilerinde her örneğin tek yarım daire yayı içerdiği ve Co ilavesinin, yarım daire çapını ve dolayısıyla yük transfer direncini (R_{ct}) önemli ölçüde azalttığı görüldü. Bununla birlikte, Şekil 42'de yapıya CNT eklenmesinin R_{ct} değerlerini daha da düşürdüğü görülmektedir. Düşük R_{ct} 'ye sahip olmak, elektrot-elektrolit arayüzünde hızlı yük aktarımını gösterdiğinden, en düşük R_{ct} değerine sahip olan $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{CNT}/\text{GCE}$ 'nin en hızlı yük transferine sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Bu sonuç aynı zamanda yukarıda bahsedilen C_{dl} sonuçlarını da desteklemektedir.



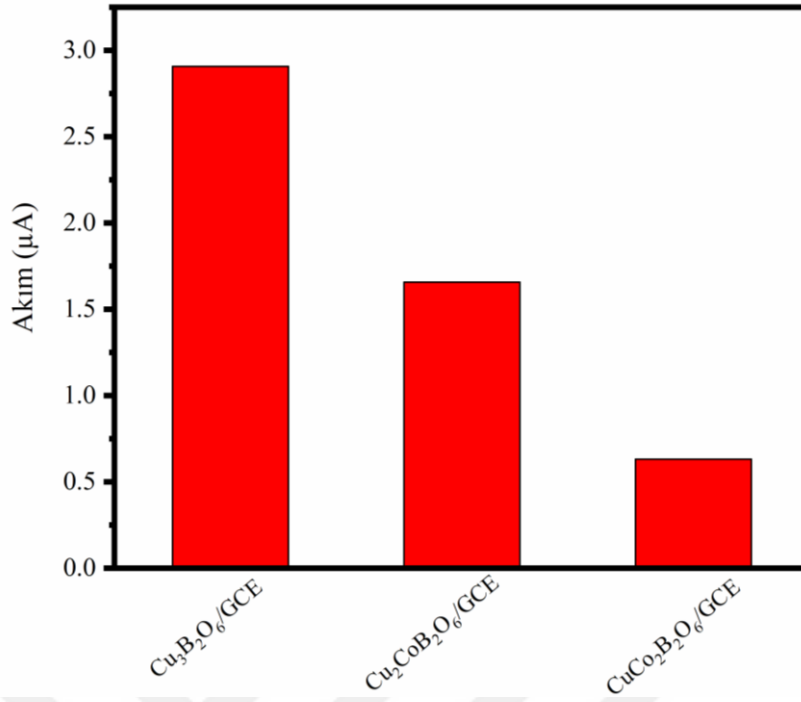
Şekil 41. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile 1 M KOH çözeltisinde 0,55 V potansiyelde kaydedilen Nyquist grafiğinin karşılaştırılması



Şekil 42. Cu₃B₂O₆_CNT/GCE, Cu₂CoB₂O₆_CNT/GCE ve CuCo₂B₂O₆_CNT/GCE ile 1 M KOH çözeltisinde 0,55 V potansiyelde kaydedilen Nyquist grafiğinin karşılaştırılması

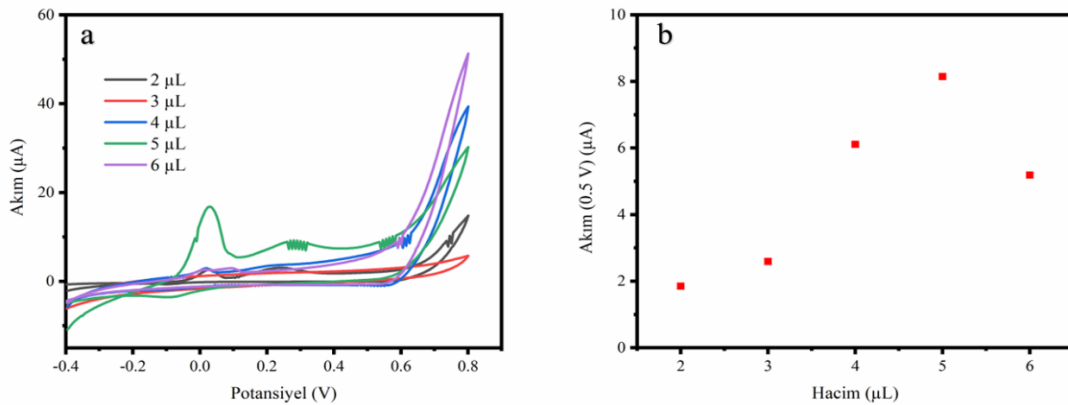
3.2.2. Bakır Boratlar ile Sensör Çalışmaları

Elde edilen Cu_xCo_(3-x)B₂O₆/GCE elektrotlarının glukoz tayinine yanıt verip vermedikleri ilk olarak dönüşümlü voltametri ile incelendi. Bunun için 3 mM glukoz içeren, 0,1 M KOH çözeltisinde Cu₃B₂O₆/GCE, Cu₂CoB₂O₆/GCE ve CuCo₂B₂O₆/GCE ile 25 mV.s⁻¹ tarama hızıyla dönüşümlü voltamogramlar alındı. Alınan voltamogramlardan elde edilen, 0,5 V potansiyelde belirgin bir şekilde görülen glukoz yükseltgenme pik akım değerleri sırasıyla, 2,91 µA, 1,66 µA ve 0,63 µA olarak bulundu. Bu değerlere bakıldığında glukozu en iyi yanıt veren katalizörün Cu₃B₂O₆/GCE olduğu görüldü (Şekil 43).



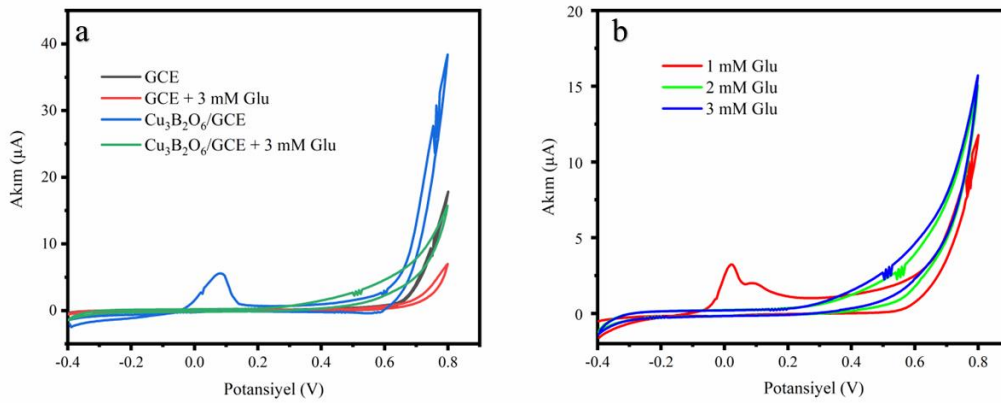
Şekil 43. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin 0,5 V'da 3 mM glukoz derişimindeki (pH 13) akım değerleri

Glukoza en iyi yanıt veren $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin glukoz tayinindeki optimum koşullarını belirlemek için, farklı hacimlerde $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ süspansiyonu ile kaplanan elektrotların, 0,1 M KOH çözeltisinde glukozu yükseltgediği potansiyel olan 0,5 V'daki akım değerleri karşılaştırıldı. Akım değeri en yüksek çıkan pik, 5 μL süspansiyon ile kaplanan $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ olarak belirlendi (Şekil 44). Bundan sonraki çalışmlar bu elektrot ile gerçekleştirildi.



Şekil 44. GCE üzerine farklı hacimlerde kaplanan $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 'ın ($\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$) 0,1 M KOH çözeltisinde alınan a) dönüşümlü voltamogramları b) dönüşümlü voltamogramlarda 0,5 V'da elde edilen akım değerleri

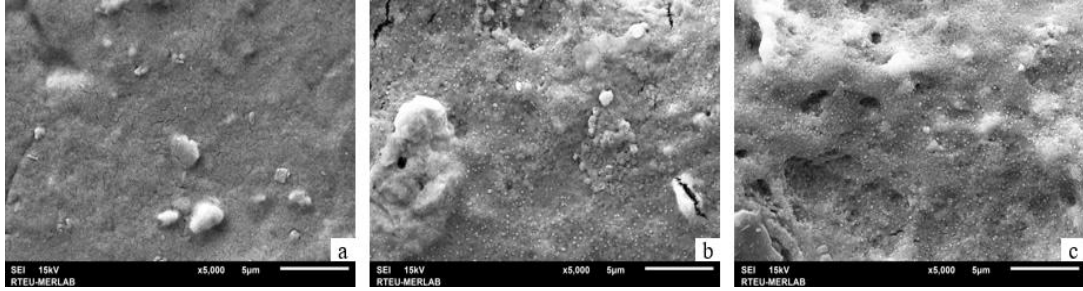
$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ve GCE ile 3 mM glukoz içeren çözeltide dönüşümlü voltamogramlar alındı. Bu voltamogramlar aynı elektrotlarla glukoz içermeyen 0,1 M KOH çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar ile karşılaştırıldı (Şekil 45-a). GCE ile alınan voltamogramda pik gözlenmezken $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile alınan voltamogramda yaklaşık 0,5 V'da glukozun yükseltgenmesinden kaynaklanan akım değerinin daha fazla olduğu gözlemlendi. Bununla birlikte glukoz içeren ve içermeyen çözeltide $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile alınan voltamogramlar karşılaştırıldığında glukoz varlığında 0,5 V'daki akım değerinin yüksek olması elektrot ile glukozun etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile artan glukoz derişiminde alınan dönüşümlü voltamogramlarda, glukoz konsantrasyonundaki artışın 0,5 V'daki yükseltgenme akımını arttırdığı görülmektedir (Şekil 45-b).



Şekil 45. a) GCE ve $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ (DKE' a karşı) ile 0,1 M KOH çözeltisinde ve 3 mM glukoz derişimlerinde b) $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile artan glukoz derişimlerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar

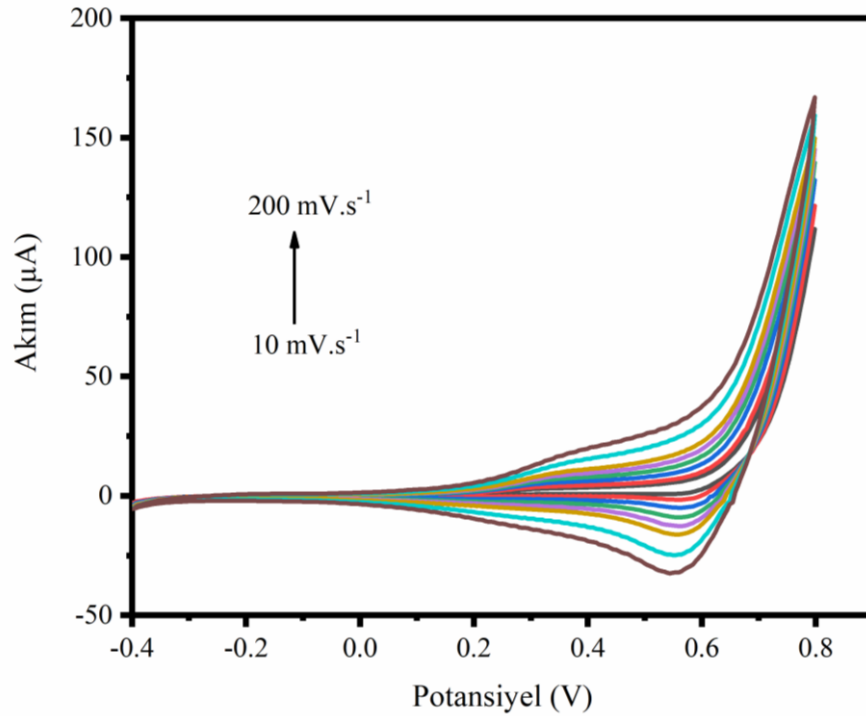
Sensör Elektrodun Glukoz ile Etkileşimi

Glukoz ile $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin etkileşimi SEM ile incelendi. Yeni hazırlanan $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin SEM görüntüsü Şekil 46-a'da, 1 mM glukoz çözeltisinde yarım saat bekletilen $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin SEM görüntüsü Şekil 46-b'de ve 30 dakika elektrolizden sonra SEM görüntüsü Şekil 46-c'de gösterildi. Şekil 46-b ve c'de $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin glukoz ile etkileşiminden sonra elektrot yüzeyinde beyaz noktalar oluşması ve bu noktaların yeni hazırlanmış $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ yüzeyinde gözlenmemesi (Şekil 46-a) glukozun elektrot yüzeyine adsorplandığını desteklemektedir.

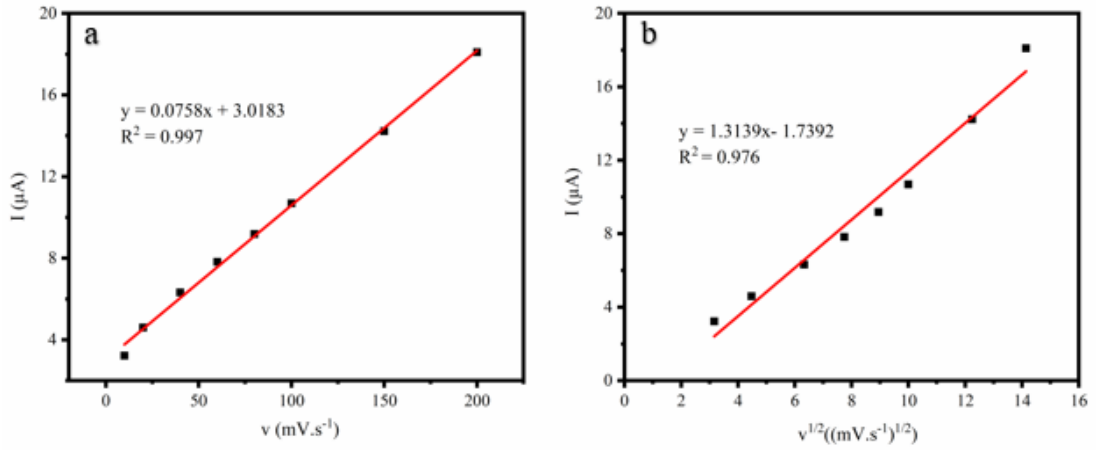


Şekil 46. a) $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin 1 mM glukoz çözeltisinde b) 30 dakika bekletildikten sonraki c) 30 dakikalık CP ölçümünden (0,5 V) sonraki SEM görüntüleri

Glukozun çözeltiden $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ yüzeyine kütle göçünü belirlemek için, farklı tarama hızlarında ($10\text{-}200\text{ mV.s}^{-1}$) dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 47). Anodik pik akım değerinin, tarama hızına karşı ve tarama hızının kareköküne karşı grafikleri çizildi (Şekil 48, a-b). Tarama hızına karşı anodik pik akımındaki doğrusal artış, reaksiyon kinetiğinin adsorpsiyon kontrollü bir süreç olduğunu gösterir (Şekil 48-a).



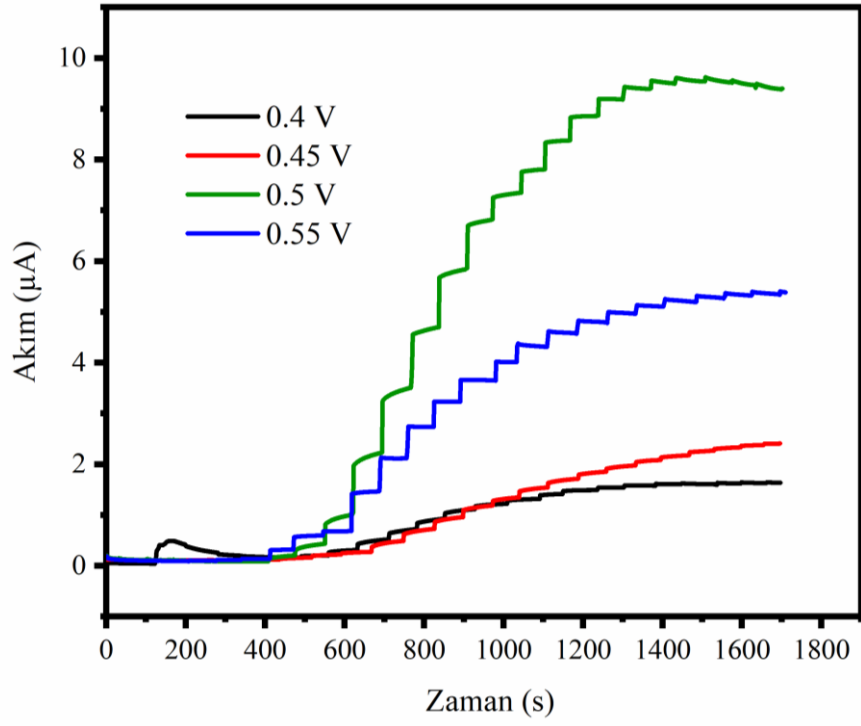
Şekil 47. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ (DKE' a karşı) ile 1 mM glukoz derişiminde 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150 ve 200 mV.s^{-1} tarama hızlarıyla alınan CV grafiği



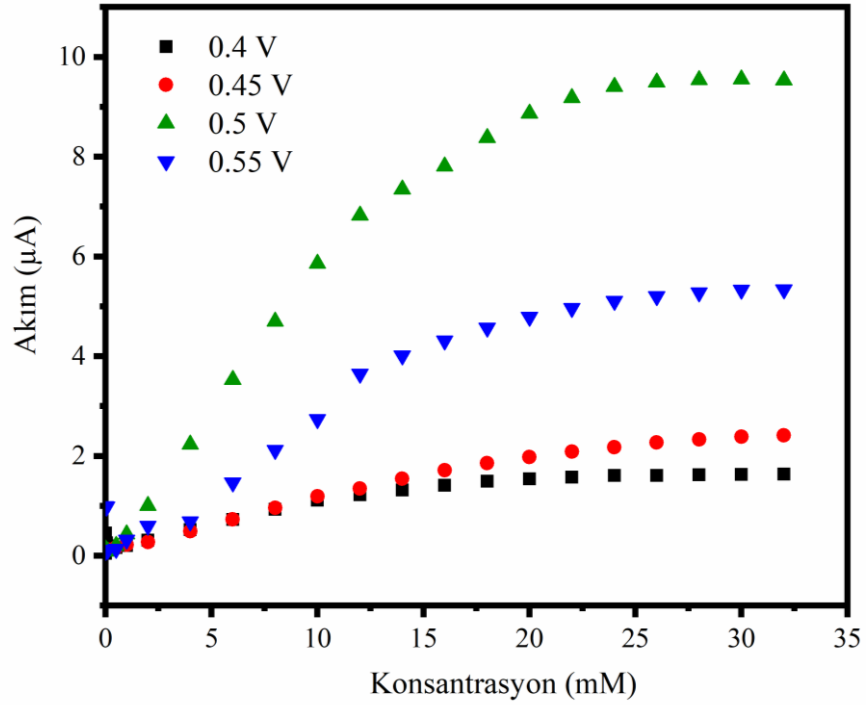
Şekil 48. Farklı tarama hızlarının anodik piklerinin a) Tarama hızına karşı b) Tarama hızının kareköküne karşı grafikleri

3.2.2.1. Amperometrik Glukoz Tayini

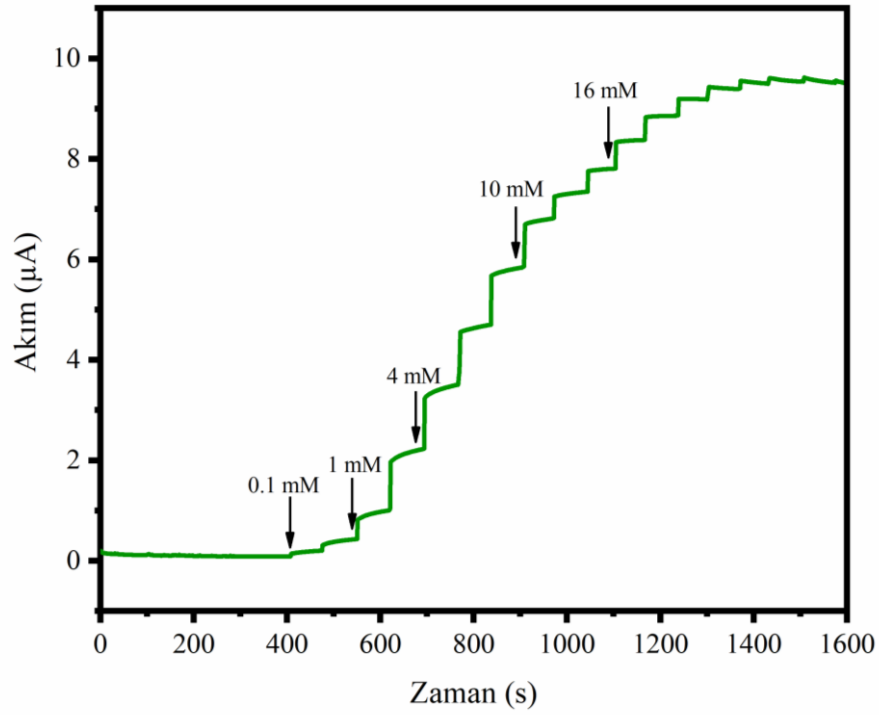
$Cu_3B_2O_6/GCE$ ile amperometrik I-t yöntemi ile farklı çalışma potansiyellerinde (0,4 V-0,55 V) glukoz tayini gerçekleştirildi. $Cu_3B_2O_6/GCE$ ile glukoz tayini için amperometrik I-t eğrileri (Şekil 49) ve amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin glukoz konsantrasyonlarına karşı grafikleri (Şekil 50) gösterildi. Ayrıca 0,5 V çalışma potansiyelinde eklenen glukoz konsantrasyonları Şekil 51’de gösterildi. Elde edilen akım-zaman grafiklerine göre, akım değerinin en yüksek çıktığı çalışma potansiyeli 0,5 V olarak belirlendi. $Cu_3B_2O_6/GCE$ ile 0,5 V’da daha iyi analitik veriler elde edildiğinden dolayı bundan sonraki çalışmalar bu potansiyelde gerçekleştirildi.



Şekil 49. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile farklı çalışma potansiyellerinde akım-zaman grafiği

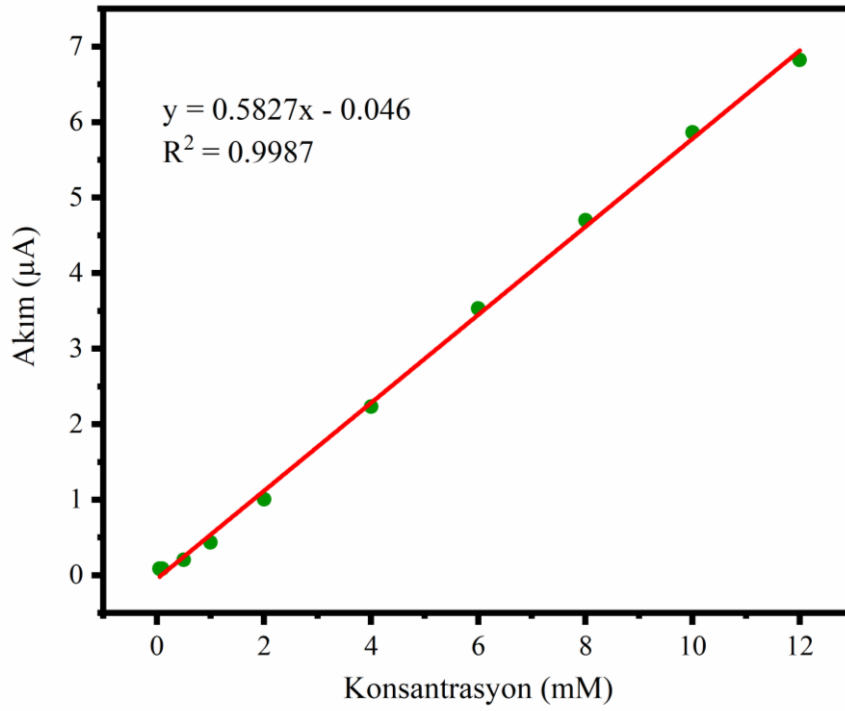


Şekil 50. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile akımın farklı glukoz konsantrasyonlarına karşı grafiği



Şekil 51. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile 0,5 V’da, artan glukoz konsantrasyonlarında amperometrik ölçüm grafiği

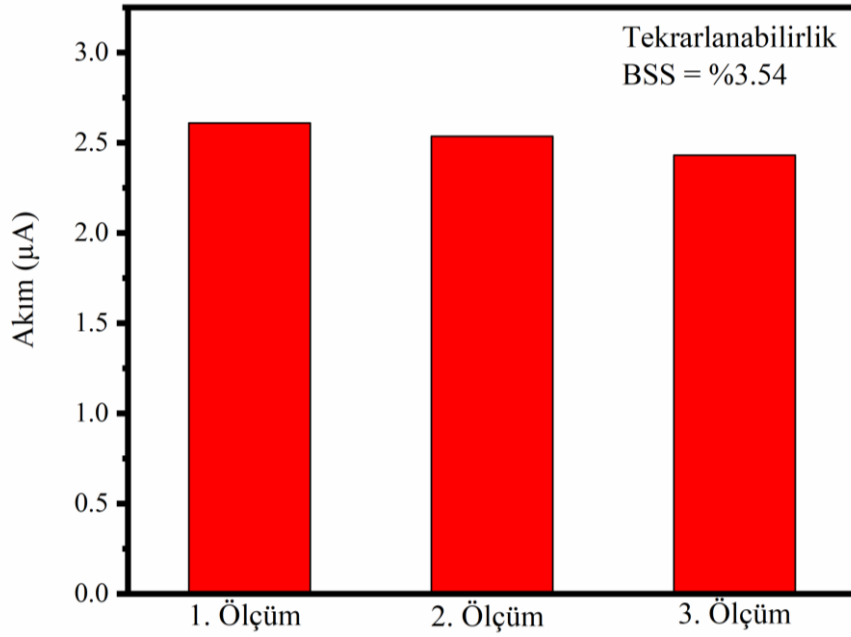
Sensör elektrodun glukozu karşı olan amperometrik cevabından bir kalibrasyon grafiği elde edildi. Kalibrasyon grafiğinden, doğrusal çalışma aralığının, 0,05 mM - 12 mM glukoz derişimleri aralığında olduğu görüldü (Şekil 52). Bu doğrusal grafiğin denklemi $y = 0,5827x - 0,046$ ve korelasyon katsayısı değeri (R^2) 0,9987 olarak bulundu. Korelasyon katsayısının 1’e yakın olması, sensör elektrodun artan glukoz derişimine karşı tutarlı bir akım artışı gösterdiğini ortaya koymaktadır. LOD 0,011 mM ve LOQ 0,035 mM olarak bulundu.



Şekil 52. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile 0,5 V’da elde edilen doğrusal çalışma aralığında oluşturulan kalibrasyon grafiği

Sensör Elektrodun Tekrarlanabilirliğinin Test Edilmesi

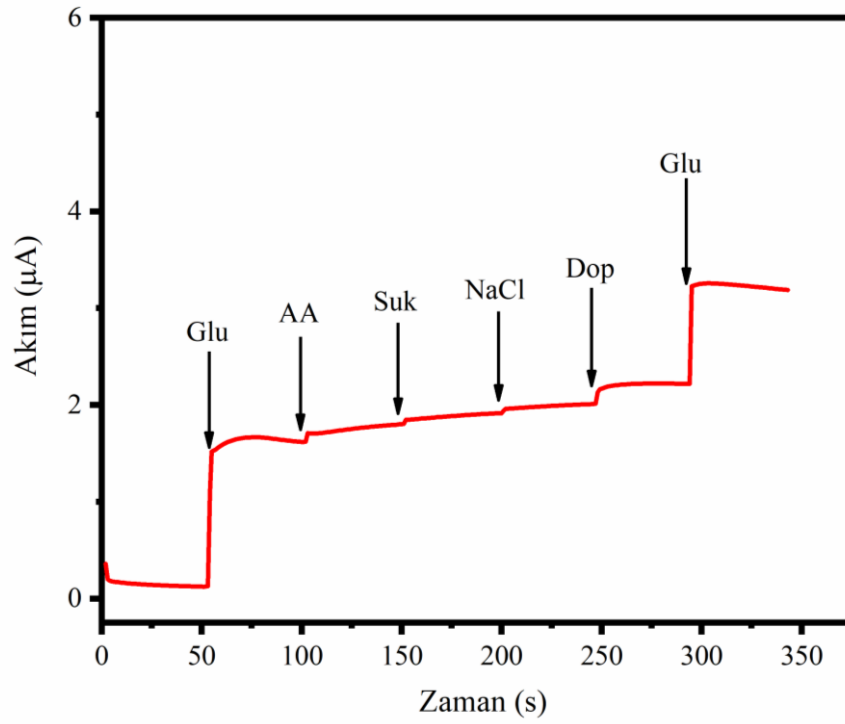
$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ’nin tekrarlanabilirliğinin test edilmesi, yöntem kısmında anlatıldığı gibi yapıldı. Tekrarlanabilirliğin test edilmesi amacıyla, aynı sensör elektrot ile 5 mM glukoz derişiminde gün içinde üç kez 100 saniye boyunca kronoamperometri ölçümü yapıldı. Kronoamperometri eğrilerinden elde edilen akım değerleri sütun grafiğine geçirildi (Şekil 53). Akım değerlerinin bağıl standart sapması % 3,54 olarak hesaplandı. Bağıl standart sapmanın % 5’in altında olması, elektrokimyasal sensör elektrodun kararlılığının iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 53. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile 5 mM glukoz derişiminde 0,5 V’da aynı gün içinde alınan üç kronoamperometrik ölçüm sonucu kaydedilen akım değerleri

Girişim Etkisi Deneyi

$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile glukoz tayini yaparken, glukoz ile girişim yapabilecek maddelerin (askorbik asit, sükroz, sodyum klorür, dopamin) girişim etkilerini incelemek için optimum koşullar altında kronoamperometri ölçümleri alındı. 0,1 M KOH çözeltisine hepsinden 2’şer mM olacak şekilde sırasıyla; glukoz, askorbik asit, sükroz, NaCl, dopamin ve son olarak tekrar glukoz eklemesi yapıldı. Sensör elektrodun, glukoz ve girişim yapabilecek diğer maddelere karşı gösterdiği akım cevapları Şekil 54’te gösterildi. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ’nin glukoz varlığında diğer maddelere karşı kayda değer bir tepki vermediği görüldü. Bu durum hazırlanan sensörün sadece glukozu cevap verdiğini dolayısıyla seçici olduğunu göstermektedir.



Şekil 54. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile sırasıyla 2 mM glukoz, askorbik asit, sükröz, NaCl, dopamin, glukoz varlığında girişim etkisi

Gerçek Örnek Tayini

$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ sensörünün uygulanabilirliğini ve doğruluğunu test etmek amacıyla yapılan gerçek örnek analizinde meyve suyu kullanıldı. Meyve suyu örneği yöntem kısmında anlatıldığı gibi hazırlandı ve belirtilen formül ile % geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri % 106 ve % 108 olarak bulundu (Tablo 12). Bu değerler sensör elektrodun, gerçek glukoz tayininde de kullanılabileceğini göstermiştir.

Tablo 12. Meyve suyunda $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin glukoz tayini

Örnek	Eklenen	Beklenen	Okunan	% Geri Kazanım
Meyve suyu	-	-	3,65 mM	
	2 mM	5,65	6,04	% 106
	5 mM	8,65	9,42	% 108

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6$ olmak üzere üç adet kotoite kristal yapısına sahip bakır (II) borat bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu bileşikler, çalışmanın birinci kısmında elektrokimyasal su yükseltgeme katalizörü olarak, ikinci kısımda ise glukoz sensörü olarak ilk kez kullanıldı.

Suyun yükseltgenmesi alanında bileşiklerin katalitik aktivitesi 1 M KOH çözeltisinde GCE üzerinde incelendi. Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ bileşiğinin katalitik aktivite göstermediği, bileşiklerin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, yapıdaki kobalt yüzdesi arttıkça katalitik aktivitenin de arttığı görüldü. Bu durum literatürdeki ikinci metalin etkisine yönelik çalışmalar ile uyumludur.

$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ile elde edilen Tafel eğimleri sırasıyla 246, 92,2 ve 96 mV.dec^{-1} olarak hesaplandı. $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ 'nin C_{dl} değerleri ise sırasıyla 0,64 mF.cm^{-2} ve 0,34 mF.cm^{-2} olarak hesaplandı. Bu sonuçlara göre en hızlı elektron transferine sahip olan elektrot $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ olarak bulundu.

Metal borat bileşiklerine CNT katkısı yapılarak elde edilen hibrit yapıların katalitik aktiviteleri incelendi. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ 'nin Tafel eğimleri sırasıyla 127, 78, 83 mV.dec^{-1} olarak hesaplandı. C_{dl} değerleri ise sırasıyla 2,3, 13,5 ve 26,5 mF.cm^{-2} olarak hesaplandı. CNT katkısının saf bileşiklerin katalitik aktivitelerini arttırdığı görüldü. En yüksek aktivite gösteren elektrot ise $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ olarak bulundu. Bu durum BET analizinde en yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlenen $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}$ materyali ile hazırlanan elektrodun yüzeyinde daha fazla aktif metal merkezinin bulunması ile açıklanabilir. Bu sonuç hem C_{dl} hem de BET analiziyle uyumludur.

$\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6/\text{GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT}/\text{GCE}$ ile 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli aşırı potansiyel değerleri sırasıyla 547 mV ve 395 mV olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar literatürde yer alan bakır esaslı OER katalizörleri ile Tablo 13'te karşılaştırıldı. Literatürde 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 400 mV'un altında düşük aşırı potansiyellere sahip olan yapıların iyi bir su

yükseltgeme elektrokatalizörü olarak kabul edildiği belirtilmiştir. Dolayısı ile $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{-CNT/GCE}$ hibrit yapının iyi bir su yükseltgeme elektrokatalizör adayı olduğu söylenebilir.

Tezin ikinci kısmında metal boratların glukoz sensörü olarak kullanılabilirliğinin araştırılması için sentezlenen üç bileşiğin glukozla karşı aktiviteleri, 0,1 M KOH çözeltisinde GCE üzerinde incelenmiştir. $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$, $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6\text{/GCE}$ ve $\text{CuCo}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$ 'nin dönüşümlü voltamogramlarında glukozla en iyi yanıt veren elektrodun $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$ olduğu görüldü.

$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$ ile 0,5 V çalışma potansiyelinde gerçekleştirilen amperometrik glukoz tayininde, LOD 0,011 mM, LOQ ise 0,035 mM olarak hesaplandı. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden doğrusal çalışma aralığı 0,05 mM - 12 mM olarak bulundu. Bu geniş doğrusal çalışma aralığı sensör elektrodun, artan glukoz derişimine karşı tutarlı cevabın bir göstergesidir.

Sensör elektrodun tekrarlanabilirlik deneyinde yüzde bağıl standart sapma değeri % 3,54 olarak hesaplandı. Bağıl standart sapma % 5'in altında olduğu için, sensörün kararlı olduğu söylenebilir.

Yapılan girişim etkisi deneylerinde, $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$ 'nin askorbik asit, sükroz, NaCl ve dopamin varlığında glukoz için seçici olduğu görüldü.

Sensör çalışmalarının son kısmında ise $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{/GCE}$ 'nin meyve suyu örneğindeki yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı. Bu değerler % 106 ve % 108 olarak bulundu. Sonuç olarak, gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda geliştirilen sensörün seçici, tekrarlanabilir ve kararlı olduğu gözlemlendi. Bu analitik veriler literatürde yer alan metal esaslı sensörler ile elde edilen sonuçlarla Tablo 14'te karşılaştırıldı. Genel sonuçlar, geliştirilen bakır (II) borat esaslı sensörün glukoz tayini için bir aday olduğunu göstermektedir.

Tablo 13. Literatürdeki bazı bakır esaslı OER elektrokatalizörleri

Elektrot	Elektrolit	Aşırı Potansiyel (mV) (10 mA.cm ⁻²)	Tafel Eğimi (mV.dec ⁻¹)	Literatür
Cu-Ni@NRG	1 M KOH	310	63	Lee vd., 2023
CuO	1 M KOH	475	90	Liu vd., 2016
CuCo ₂ O ₄ /GCE	1 M KOH	423	136	Guo vd., 2021
CuO-paslanmaz çelik	1 M KOH	350	59	Pawar vd., 2017
CuCo ₂ O ₄ /NrGO	1 M KOH	360	64	Bikkarolla ve Papakonstantinou, 2015
CuCo ₂ S ₄ /GCE	1 M KOH	310	86	Chauhan vd., 2017
Cu ₂ O-Cu	1 M KOH	250	67,5	Xu vd., 2017
Cu ₃ P/C	1 M KOH	320	51	Bai vd., 2017
CuO/Cu	0,1 M KOH	417	60	Deng vd., 2016
CuCo ₂ O ₄ -CuO/Nikel Köpük	1 M KOH	289	71	Silva vd., 2023
CuCo ₂ O ₄ /GCE	1 M KOH	460	101	Zhao vd., 2016
CuCo ₂ B ₂ O ₆ /GCE	1 M KOH	547	96	Bu çalışma
CuCo ₂ B ₂ O ₆ _CNT/GCE	1 M KOH	395	83	Bu çalışma

Tablo 14. Literatürde glukoz tayini için kullanılan bazı metal esaslı elektrotlar

Elektrot	Elektrolit	Uygulanan Potansiyel (V)	LOD (mM)	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Literatür
Co-Fe/FTO	0,1 M PBS	1,15	0,067	0,1-8,2	Chalil Oglou vd., 2021
Cu-Ni-CNT/GCE	0,1 M KOH	0,575	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$ -0,8	Lin vd., 2013
Cu-CNT/GCE	0,02 M NaOH	0,67	$2,1 \times 10^{-4}$	7×10^{-4} -3,5	Kang vd., 2007
CNT-PSS-Cu/GCE	0,02 M NaOH	0,35	500	0,01-0,5	Wu vd., 2010
Cu@NiFe LDH	0,1 M KOH	0,4	1×10^{-4}	1×10^{-3} -0,9	Rafique vd., 2022
CuS NTs/Cu	0,15 M NaOH	0,45	$4,5 \times 10^{-7}$	2,5-6	Qiana vd., 2013
CuO/G	0,1 M KOH	0,6	0,004	0,004-8	Wang vd., 2010
DMG-CuNPs	0,1 M NaOH	0,65	5×10^{-4}	1×10^{-3} -5	Xu vd., 2006
CuO/GCE	0,1 M NaOH	0,5	1×10^{-4}	0,5– 10 mM	Ibupoto vd., 2013
CuONWs	1 M KOH	0,55	0,0003	0,001-44,36	Mishra vd., 2020
Cu ₃ B ₂ O ₆ /GCE	0,1 M KOH	0,5	0,011	0,05-12	Bu çalışma

KAYNAKÇA

- Ahmad, R., Khan, M., Mishra, P., Jahan, N., Ahsan, Md. A., Ahmad, I., Khan, M. R., Watanabe, Y., Syed, M. A., Furukawa, H. ve Khosla, A. (2021). Engineered Hierarchical CuO Nanoleaves Based Electrochemical Nonenzymatic Biosensor for Glucose Detection. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(1), 017501.
- Aqueel Ahmed, A. T., Hou, B., Chavan, H. S., Jo, Y., Cho, S., Kim, J., Pawar, S. M., Cha, S. N., Inamdar, A. I., Kim, H. ve Im, H. (2018). Self-Assembled Nanostructured CuCo₂O₄ for Electrochemical Energy Storage and the Oxygen Evolution Reaction via Morphology Engineering. *Small*, 14(28).
- Aydoğdu, G. (2011). Çinko Oksit Modifiye Karbon Pasta Enzim Elektrotla Glukoz Tayini. Ankara Üniversitesi. (Yüksek Lisans Tezi).
- Bai, Y., Fang, L., Xu, H., Gu, X., Zhang, H. ve Wang, Y. (2017). Strengthened Synergistic Effect of Metallic MxPy (M = Co, Ni, and Cu) and Carbon Layer via Peapod-Like Architecture for Both Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *Small*, 13(16).
- Bardakçı, M. (2011). Çeşitli Bor Minerallerinden Hidrofobik ve Nanoyapılı Çinko Borat Üretim Yöntemlerinin Geliştirilmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi. (Yüksek Lisans Tezi).
- Bikkarolla, S. K. ve Papakonstantinou, P. (2015). CuCo₂O₄ nanoparticles on nitrogenated graphene as highly efficient oxygen evolution catalyst. *Journal of Power Sources*, 281, 243–251.
- Chalil Oglou, R., Ulusoy Ghobadi, T. G., Ozbay, E. ve Karadas, F. (2021). Electrodeposited cobalt hexacyanoferrate electrode as a non-enzymatic glucose sensor under neutral conditions. *Analytica Chimica Acta*, 1188.
- Chauhan, M., Reddy, K. P., Gopinath, C. S. ve Deka, S. (2017). Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, 7(9), 5871–5879.
- Chen, P., Xu, K., Zhou, T., Tong, Y., Wu, J., Cheng, H., Lu, X., Ding, H., Wu, C. ve Xie, Y. (2016). Strong-Coupled Cobalt Borate Nanosheets/Graphene Hybrid as Electrocatalyst for Water Oxidation Under Both Alkaline and Neutral Conditions. *Angewandte Chemie*, 128(7), 2534–2538.
- Chen, Z. (2022). Transition Metal-Based Catalysts for Electrochemical Water Splitting. University of Technology Sydney. (PhD Thesis).
- Cui, L., Qu, F., Liu, J., Du, G., Asiri, A. M. ve Sun, X. (2017). Interconnected Network of Core–Shell CoP@CoBiPi for Efficient Water Oxidation Electrocatalysis under Near Neutral Conditions. *ChemSusChem*, 10(7), 1370–1374.

- Cui, L., Zhang, W., Zheng, R. ve Liu, J. (2020). Electrocatalysts Based on Transition Metal Borides and Borates for the Oxygen Evolution Reaction. In *Chemistry - A European Journal* (Vol. 26, Issue 51, pp. 11661–11672). Wiley-VCH Verlag.
- Deng, W., Dai, R., You, C., Hu, P., Sun, X., Xiong, X., Huang, K. ve Huo, F. (2018). In Situ Formation of a 3D Amorphous Cobalt- Borate Nanoarray: An Efficient Non-Noble Metal Catalytic Electrode for Non-Enzyme Glucose Detection. *ChemistrySelect*, 3(38), 10580–10584.
- Deng, Y., Handoko, A. D., Du, Y., Xi, S. ve Yeo, B. S. (2016). In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of CuIII Oxides as Catalytically Active Species. *ACS Catalysis*, 6(4), 2473–2481.
- Dinca, M., Surendranath, Y. ve Nocera, D. G. (2010). Nickel-borate oxygen-evolving catalyst that functions under benign conditions. 107(23).
- Ediz, N. ve Özdağ, H. (2001). Bor Mineralleri ve Ekonomisi. *Dergipark*, 002, 133–151.
- Enez, S. (2022). Nikel Borat Bileşiklerinin Suyun Yükseltgenmesi Alanında Elektrokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi. (Yüksek Lisans Tezi).
- Enez, S., Karani Konuksever, V., Samuei, S., Karadas, F. ve Ülker, E. (2023). Enhancing Oxygen Evolution Catalytic Performance of Nickel Borate with Cobalt Doping and Carbon Nanotubes. *ChemistrySelect*, 8(7).
- Esen, N. (2019). Bakır Borat Üretimini İncelenmesi. İnönü Üniversitesi. (Yüksek Lisans Tezi).
- Ge, R., Du, H., Tao, K., Zhang, Q. ve Chen, L. (2017). Cobalt-borate nanoarray: an efficient and durable electrocatalyst for water oxidation under benign conditions.
- Güler, H. ve Tekin, B. (2009). Synthesis and crystal structure $\text{CoNi}_2(\text{BO}_3)_2$. *Inorganic Materials*, 45(5), 538–542.
- Guo, Z., Pang, Y., Xie, H., He, G., Parkin, I. P. ve Chai, G. L. (2021). Phosphorus-Doped CuCo_2O_4 Oxide with Partial Amorphous Phase as a Robust Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *ChemElectroChem*, 8(1), 135–141.
- Han, P., Tan, T., Wu, F., Cai, P., Cheng, G. ve Luo, W. (2020). Nickel-iron borate coated nickel-iron boride hybrid for highly stable and active oxygen evolution electrocatalysis. *Chinese Chemical Letters*, 31(9), 2469–2472.
- Hu, Q., Liu, X., Tang, C., Fan, L., Chai, X., Zhang, Q., Liu, J. ve He, C. (2018). Facile fabrication of a 3D network composed of N-doped carbon-coated core-shell metal oxides/phosphides for highly efficient water splitting. *Sustainable Energy and Fuels*, 2(5), 1085–1092.

- Huan, T. N., Rousse, G., Zanna, S., Lucas, I. T., Xu, X., Menguy, N., Mougél, V. ve Fontecave, M. (2017). A Dendritic Nanostructured Copper Oxide Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie*, 129(17), 4870–4874.
- Ibupoto, Z. H., Khun, K., Beni, V., Liu, X. ve Willander, M. (2013). Synthesis of novel CuO nanosheets and their non-enzymatic glucose sensing applications. *Sensors (Switzerland)*, 13(6), 7926–7938.
- Işıldak, Ö. (2013). Amino Asitlere Duyarlı Biyosensörlerin Hazırlanması ve Çalışma Şartlarının Belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi. (Bilimsel Araştırma Projesi Sonuç Raporu).
- Jiang, L. C. ve Zhang, W. De. (2010). A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles-modified carbon nanotube electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 25(6), 1402–1407.
- Kang, X., Mai, Z., Zou, X., Cai, P. ve Mo, J. (2007). A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode. *Analytical Biochemistry*, 363(1), 143–150.
- Karimi-Maleh, H., Cellat, K., Arıkan, K., Savk, A., Karimi, F. ve Şen, F. (2020). Palladium–Nickel nanoparticles decorated on Functionalized-MWCNT for high precision non-enzymatic glucose sensing. *Materials Chemistry and Physics*, 250.
- Karkas, M. D., Verho, O., Johnston, E. V. ve Akermark, B. (2014). Artificial photosynthesis: Molecular systems for catalytic water oxidation. *Chemical Reviews*, 114, 11863–12001.
- Kavcı, S. (2016) Farklı Yöntemlerle Bakır Borat Üretimi ve Üretim Yöntemlerinin Karşılaştırılması. Yıldız Teknik Üniversitesi. (Yüksek Lisans Tezi).
- Kıpçak, A. S., Senberber, F. T., Aydın Yuksel, S., Derun, E. M. ve Piskin, S. (2015). Synthesis, characterisation, electrical and optical properties of copper borate compounds. *Materials Research Bulletin*, 70, 442–448.
- Kılıç, G. (2015). Diklorometan Çözelti Ortamında Polianilin / Polikarbazol Kopolimerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Elektroanaliz için Kullanılması. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi. (Yüksek Lisans Tezi).
- Lee, D.-E., Moru, S., Prabhakar Reddy, K., Jo, W.-K. ve Tonda, S. (2023). Bimetallic Cu–Ni core–shell nanoparticles anchored N-doped reduced graphene oxide as a high-performance bifunctional electrocatalyst for alkaline water splitting. *Applied Surface Science*, 622, 156928.
- Li, M., Xiong, Y., Liu, X., Bo, X., Zhang, Y., Han, C. ve Guo, L. (2015). Facile synthesis of electrospun MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction. *Nanoscale*, 7(19), 8920–8930.

- Lin, K. C., Lin, Y. C. ve Chen, S. M. (2013). A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on multi-walled carbon nanotubes decorated with nickel and copper nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 96, 164–172.
- Liu, J., Wen, S., Zou, X., Zuo, F., Beran, G. ve Feng, P. (2013). Visible-light-responsive copper(II) borate photocatalysts with intrinsic midgap states for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(5), 1553-1556.
- Liu, J., Chen, T., Juan, P., Peng, W., Li, Y., Zhang, F. ve Fan, X. (2018). Hierarchical Cobalt Borate/MXenes Hybrid with Extraordinary Electrocatalytic Performance in Oxygen Evolution Reaction. *ChemSusChem*, 11(21), 3758–3765.
- Liu, X. , Cui, S. , Qian, M. , Sun, Z. ve Du, P. (2016). In Situ Generated Highly Active Copper Oxide Catalyst for Oxygen Evolution Reaction at Low Overpotential in Alkaline Solutions. *Chem. Commun*, 2019-November, 5546–5549.
- Luo, S., Su, F., Liu, C., Li, J., Liu, R., Xiao, Y., Li, Y., Liu, X. ve Cai, Q. (2011). A new method for fabricating a CuO/TiO₂ nanotube arrays electrode and its application as a sensitive nonenzymatic glucose sensor. *Talanta*, 86(1), 157–163.
- Ma, M., Liu, D., Hao, S., Kong, R., Du, G., Asiri, A. M., Yao, Y. ve Sun, X. (2017). A nickel-borate-phosphate nanoarray for efficient and durable water oxidation under benign conditions. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(5), 840–844.
- Meng, Y., Ni, G., Jin, X., Peng, J. ve Yan, Q. Y. (2020). Recent advances in the application of phosphates and borates as electrocatalysts for water oxidation. In *Materials Today Nano* (Vol. 12). Elsevier Ltd.
- Mishra, A. K., Jarwal, D. K., Mukherjee, B., Kumar, A., Ratan, S., Tripathy, M. R. ve Jit, S. (2020). Au nanoparticles modified CuO nanowireelectrode based non-enzymatic glucose detection with improved linearity. *Scientific Reports*, 10(1).
- Muti Erdem, M. (2010). Elektrokimyasal DNA Sensörü için Nanomalzemelere Dayalı Elektrot Materyallerinin Geliştirilmesi ve Uygulamaları. Adnan Menderes Üniversitesi. (Doktora Tezi).
- Parzych, G., Mikhailova, D., Oswald, S., Eckert, J. ve Ehrenberg, H. (2011). Study of the Conversion Reaction Mechanism for Copper Borate as Electrode Material in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(8), A898.
- Pawar, S. M., Pawar, B. S., Hou, B., Kim, J., Aqueel Ahmed, A. T., Chavan, H. S., Jo, Y., Cho, S., Inamdar, A. I., Gunjekar, J. L., Kim, H., Cha, S. ve Im, H. (2017). Self-assembled two-dimensional copper oxide nanosheet bundles as an efficient oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst for water splitting applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), 12747–12751.
- Qiana, L., Maoa, J., Tiana, X., Yuanb, H. ve Xiaoa, D. (2013). In situ synthesis of CuS nanotubes on Cu electrode for sensitive nonenzymatic glucose sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 176, 952–959.

- Quoc Dung, N., Patil, D., Jung, H. ve Kim, D. (2013). A high-performance nonenzymatic glucose sensor made of CuO-SWCNT nanocomposites. *Biosensors and Bioelectronics*, 42(1), 280–286.
- Rafique, N., Hannan Asif, A., Hirani, R. A. K., Wu, H., Shi, L., Zhang, S. ve Sun, H. (2022). Binder free 3D core-shell NiFe layered double hydroxide (LDH) nanosheets (NSs) supported on Cu foam as a highly efficient non-enzymatic glucose sensor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 615, 865–875.
- Ren, X., Ge, R., Zhang, Y., Liu, D., Wu, D., Sun, X., Du, B. ve Wei, Q. (2017). Cobalt-borate nanowire array as a high-performance catalyst for oxygen evolution reaction in near-neutral media. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(16), 7291–7294.
- Sheidaei, Y. (2021). Application of Covalent Organic Framework Based on Porphyrin and Cucurbit[6]Uril as a Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution. Bilkent Universty. (MSc Thesis).
- Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A. T. ve Takanabe, K. (2015). Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports*, 5.
- Silva, T. R., Raimundo, R. A., Silva, V. D., Santos, J. R. D., Araújo, A. J. M., de A. Oliveira, J. F. G., de Lima, L. C., da Silva, F. F., Ferreira, L. dos S. ve Macedo, D. A. (2023). Green synthesis of $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ composite nanoparticles grown on nickel foam for high-performance oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 17160-17176.
- Singh, H., Bernabe, J., Chern, J. ve Nath, M. (2021). Copper selenide as multifunctional non-enzymatic glucose and dopamine sensor. *Journal of Materials Research*, 36, 1413–1424.
- Surendranath, Y., Bediako, D. K. ve Nocera, D. G. (2012). Interplay of oxygen-evolution kinetics and photovoltaic power curves on the construction of artificial leaves. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(39), 15617–15621.
- Tangutooru, S., Koppa, V., Nestorova G. ve Guilbeau, E. (2012). Dynamic thermoelectric glucose sensing with layer-by-layer glucose oxidase immobilization. *Sensors and Actuators B Chemical*. 637–641
- Tekin, B. (2007). Metal İçeren Boratlı, Fosfatlı ve Borfosfatlı Bileşiklerin Sentez ve Yapısal Karakterizasyonu. Balıkesir Üniversitesi. (Doktora Tezi).
- Tunca, K. (2020). H_2O_2 Tayini için Nanopartiküllere Dayanan Amperometrik Sensör ve Biyosensör Geliştirilmesi. Namık Kemal Üniversitesi. (Yüksek Lisans Tezi).
- Turhan, E. A., Nune, S. V. K., Ülker, E., Şahin, U., Dede, Y. ve Karadas, F. (2018). Water Oxidation Electrocatalysis with a Cobalt-Borate-Based Hybrid System

- under Neutral Conditions. *Chemistry - A European Journal*, 24(41), 10372–10382.
- Wang, W., Liu, D., Hao, S., Qu, F., Ma, Y., Du, G., Asiri, A. M., Yao, Y. ve Sun, X. (2017). High-Efficiency and Durable Water Oxidation under Mild pH Conditions: An Iron Phosphate-Borate Nanosheet Array as a Non-Noble-Metal Catalyst Electrode. *Inorganic Chemistry*, 56(6), 3131–3135.
- Wang, X., Hu, C., Liu, H., Du, G., He, X. ve Xi, Y. (2010). Synthesis of CuO nanostructures and their application for nonenzymatic glucose sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 144(1), 220–225.
- Wu, C. H., Onno, E. ve Lin, C. Y. (2017). CuO nanoparticles decorated nano-dendrite-structured CuBi_2O_4 for highly sensitive and selective electrochemical detection of glucose. *Electrochimica Acta*, 229, 129–140.
- Wu, H. X., Cao, W. M., Li, Y., Liu, G., Wen, Y., Yang, H. F. ve Yang, S. P. (2010). In situ growth of copper nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes and their application as non-enzymatic glucose sensor materials. *Electrochimica Acta*, 55(11), 3734–3740.
- Xie, C., Wang, Y., Yan, D., Tao, L. ve Wang, S. (2017). In situ growth of cobalt@cobalt-borate core-shell nanosheets as highly-efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline/neutral medium. *Nanoscale*, 9(41), 16059–16065.
- Xu, H., Feng, J. X., Tong, Y. X. ve Li, G. R. (2017). Cu_2O -Cu Hybrid Foams as High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media. *ACS Catalysis*, 7(2), 986–991.
- Xu, Q., Zhao, Y., Xu, J. Z. ve Zhu, J. J. (2006). Preparation of functionalized copper nanoparticles and fabrication of a glucose sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 114(1), 379–386.
- Xue, M., Mao, W., Chen, J., Zheng, F., Chen, W., Shen, W. ve Tang, S. (2021). Application of Au or Ag nanomaterials for colorimetric detection of glucose. *Analyst*, 146(22), 6726–6740.
- Yeşiller, Ş. G. (2014). Enzim Aktivitesinin Tayinine Yönelik Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi Temelli Biyosensör Geliştirilmesi. Namık Kemal Üniversitesi. (Yüksek Lisans Tezi).
- Yu, L., Zhou, H., Sun, J., Qin, F., Yu, F., Bao, J., Yu, Y., Chen, S. ve Ren, Z. (2017). Cu nanowires shelled with NiFe layered double hydroxide nanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Energy and Environmental Science*, 10(8), 1820–1827.
- Yu, R., Pan, C., Chen, J., Zhu, G. ve Wang, Z. L. (2013). Enhanced performance of a ZnO nanowire-based self-powered glucose sensor by piezotronic effect. *Advanced Functional Materials*, 23(47), 5868–5874.

- Zeng, M., Wang, H., Zhao, C., Wei, J., Wang, W. ve Bai, X. (2015). 3D graphene foam-supported cobalt phosphate and borate electrocatalysts for high-efficiency water oxidation. *Science Bulletin*, 60(16), 1426–1433.
- Zhang, R. H., Zhao, D., Zhang, L., Ma, F. X., Xin, X. ve Li, F. F. (2017). Synthesis, characterization, and band structure analysis of copper borate $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 47(4), 521–525.
- Zhao, Y., Zhou, X., Ding, Y., Huang, J., Zheng, M. ve W. Ye. (2016). A study of photocatalytic, chemical, and electrocatalytic water oxidation on ACo_2O_4 (A= Ni, Cu, Zn) samples through doping different metal ions. *Journal of Catalysis*. 338, 30-37.
- Zhou, Z., Li, X., Li, Q., Zhao, Y. ve Pang, H. (2019). Copper-based materials as highly active electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. In *Materials Today Chemistry* (Vol. 11, pp. 169–196). Elsevier Ltd.
- Zhuang, Z., Su, X., Yuan, H., Sun, Q., Xiao, D. ve Choi, M. M. F. (2008). An improved sensitivity non-enzymatic glucose sensor based on a CuO nanowire modified Cu electrode. *Analyst*, 133(1), 126–132.